УДК 541.6

Огляд

Розгалужені полімерні системи. Особливості внутрішньомолекулярної структури в розчині

Н.В. Куцевол, Т.М. Безугла, М.Ю. Безуглий

Київський національный університет імені Тараса Шевченка
60, вул. Володимирська, Київ, 01601, Україна

Проаналізовано і узагальнено результати експериментальних і теоретичних досліджень структури та особливостей поведінки в розчині розгалужених полімерних систем. Розглянуто основні шляхи отримання розгалужених полімерів. Показано, що розгалужені полімерні системи – перспективна альтернатива полімерним сполукам лінійної будови, що використовуються на сьогодні.

Ключові слова:

Перспективним напрямом створення нових полімерних багатофункціональних матеріалів є синтез складних розгалужених високомолекулярних систем. Унікальні фізико-хімічні властивості таких полімерів зумовлені широкими можливостями цілеспрямованого регулювання їхньої структури. Поведінка розгалужених полімерних систем у розчині значною мірою зумовлена параметрами вихідної архітектури макромолекул, такими як кількість розгалужень, відстань між ними, їхня довжина, а також хімічна природа компонентів складної макромолекули, що визначає гнучкість макроланцюгів, їх відгук на різноманітні зовнішні фактори (якість розчинника, температура та ін.) [1]. Для розгалужених поліелектролітів кількість варіабельних параметрів суттєво збільшується. Здатність до контрольованих конформаційних змін, а отже розміру і компактності макромолекул при зміні pH середовища та іонної сили розчину, забезпечує нові можливості використання розгалужених поліелектролітів, у тому числі і завдяки внутрішньо- або міжмолекулярній самоорганізації (утворенню внутрішньо- та міжмолекулярних просторових структур).

Теоретичні [1–11] та експериментальні [1, 12–16] дослідження внутрішньомолекулярної структури розгалужених полімерів, що проводяться останнім часом, дають змогу розглядати їх як наноструктуровані полімерні системи [17–19] – не тільки цікаві об'єкти фундаментальних і теоретичних досліджень, а й перспективні технологічні матеріали.

Основні типи розгалужених полімерних систем.

Розгалужені полімерні структури можуть бути утворені мономерними ланками однакової хімічної природи або складатися з різних полімерних компонентів.

На сьогодні в літературі описано такі типи розгалужених полімерів:

1. Полімери зі статистично розгалуженими ланцюгами (макромолекули можуть бути слабко- або сильнорозгалуженими). Цей тип характеризується числом розгалужень і середньою молекулярною масою "гілок". Структура цих полімерів визначається кінетикою реакції передачі ланцюга через полімер (як, наприклад, при радикальній полімеризації етилену або вінілацетату).

2. Гребенеподібні полімери утворюються, якщо бокові "гілки" (навіть дуже довгі) приєднуються до основного ланцюга більш менш регулярно. Звичайно, функціональність (*f*) вузлових точок дорівнює трьом, хоча зустрічаються полімери з *f*=4 (або 6) [20]. Гребенеподібні полімерні молекули з високою густиною бокових "гілок" розглядаються в сучасній науковій літературі фізиками-теоретиками як "циліндричні щітки" [21–26].

3. Зіркоподібні полімери – розгалужені макромолекули, в яких "промені" виходять з одного центра. При цьому вважають, що вони мають однакову довжину [20, 23]. В теоретичних роботах зіркоподібні полімери розглядають як "сферичні щітки" [25, 27, 28].

4. Н-полімери утворюються, коли до кінцевих груп основного ланцюга приєднані по дві "гілки" однакової довжини. До Н-полімерів за своєю структурою подібні так звані *рот-рот*-полімери, в яких кількість ланцюгів на кінцях основного ланцюга більша двох. До характеристики цих розгалужених полімерів додається ще один параметр – кількість "гілок" на кінцях основного ланцюга [20].

5. Дендримери мають структуру зірок ("starburst"), проте ланцюги, що виходять з центра, є тільки першою генерацією, яка далі розгалужується, продукуючи наступні покоління. В деяких роботах дендримери нерегулярної будови називають гіперрозгалуженими

 © 2012 Н.В. Куцевол, Т.М. Безугла, М.Ю. Безуглий

полімерами з топологією “нерегулярного дерева Кейлі” [20, 27].

Оцінка впливу вихідної архітектури макромолекул на фізико-хімічні властивості розгалуженого полімеру базується на визначенні особливостей внутрішньомолекулярної структури ізольованих макромолекул [28]. Експериментальні дослідження поведінки макромолекул в розведених розчинах у поєднанні з теоретичними передбаченнями можуть сприяти цілеспрямованому синтезу розгалужених полімерних систем із заданими властивостями.

Особливості внутрішньомолекулярної структури розгалужених макромолекул у розчині.

В теоретичних роботах [27, 29] було показано, що у випадку дендритів, багатопроменевих зірок або гребенеподібних полімерів з високою густиною розгалужень тільки периферійні фрагменти довгих гнучких ланцюгів можуть набувати конформації, близької до гаусової. В цих полімерах можна виділити ядро з розгорнутою конформацією ланцюгів і малорухливими ланками та периферійну частину з гаусовою конформацією ланцюгів та рухливими ланками. Така неоднорідність внутрішньомолекулярної структури впливає на величину відношення гідродинамічного радіуса макромолекули (R_h) до її радіуса інерції (R_g): $\rho = R_h/R_g$. Цей параметр кількісно характеризує середню густину ланок у полімерному клубку [20]. Наприклад, для лінійного полістиролу ρ = 0,73–0,78, а для 50-променевих зірок ρ дорівнює 1,043 і 0,971 за молекулярної маси “гілки” $1\cdot10^4$ та $2\cdot10^4$ відповідно [30].

У розгалужених макромолекулах з рідкими розгалуженнями, зіркоподібних полімерах з малою кількістю “променів” або Н-полімерах всі “гілки” мають конформацію, наближену до гаусової, оскільки в них практично відсутні внутрішньомолекулярні стеричні обмеження.

Теоретичні передбачення та моделювання поведінки полімерних систем досить складні, тому автори переважної кількості теоретичних робіт, що з’явилися останнім часом, використовують для розрахунків модельні системи порівняно простої будови, зокрема, зіркоподібні та гребенеподібні полімери [7–10, 19, 27, 31]. Теорія сферичних і циліндричних щіток, яка описувала поведінку полімерних ланцюгів, прищеплених до певної поверхні [3, 7, 8, 32], досить успішно на сьогодні застосована для полімерних систем, в яких замість поверхні, до якої прищеплені полімерні ланцюги, використовується полімер-основа певної гнучкості та довжини. При математичному моделюванні таких систем враховують хімічну природу структурних елементів основного та прищеплених ланцюгів розгалуженого полімеру (гідрофобність або гідрофільність), кількість щеплень та їх довжину (кількість мономерних ланок у прищеплених ланцюгах), величину ядра сферичної полімерної щітки або

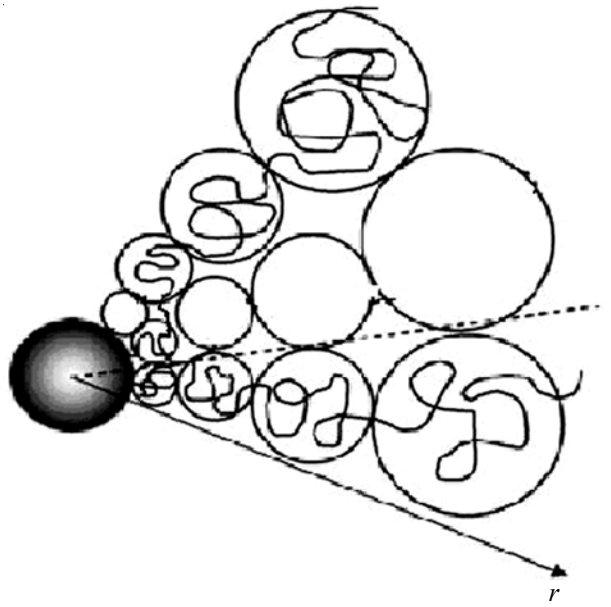

Рис. 1. Схематичне зображення блоба [39]

довжину полімеру-основи циліндричної полімерної щітки, термодинамічну якість розчинника тощо [8, 9].

Більшість реальних полімерних розгалужених систем складніші за теоретичні моделі, тому апробація таких моделей, зазвичай, проводиться на найпростіших реальних системах. Для розгалужених систем найпростішою експериментальною моделлю є зіркоподібні полімери, а також полімери, які відповідають теоретичній моделі сферичної полімерної щітки [9, 27, 28]. Для таких систем проводять аналіз таких макромолекулярних параметрів як гідродинамічний радіус $\langle R_h \rangle$, радіус інерції $\langle R_g \rangle$, другий віріальний коефіцієнт (A_2), характеристична в’язкість [η] тощо. Фактично, в найпростішій моделі зіркоподібних розгалужених полімерів є три варіабельні параметри – це кількість розгалужень (щеплень), молекулярна маса прищеплених ланцюгів, а також хімічна природа полімеру.

Для теоретичних розрахунків і передбачення властивостей полімерних систем залежно від їх структури застосовують різні математичні моделі, зокрема, модель випадкового скручування (“random walk” model), скейлінгову модель, а також використовують метод самоузгодженого поля, теорію графів та ін. [3, 7, 10, 11, 33–38].

Розгалужені полімери в порівнянні з лінійними більш складні для математичного моделювання, причому, навіть найпростіші з них – зіркоподібні структури – мають додаткові чинники, зумовлені вихідною архітектурою макромолекул. M. Daoud і J. P. Cotton [31], а також Т. Бірштейн та К. Жуліна [10] застосували скейлінгову модель, яку розробив P. G. de Gennes [11] для лінійних полімерів, до зіркоподібних полімерних структур. Згідно з цими уявленнями, структура

полімерної зірки складається з 3 областей: внутрішнє ядро (подібне розплаву), середня область (подібна до концентрованого розчину) та зовнішня область (зовнішній шар), яка подібна до напіврозведеного розчину. Полімерні "промені" зіркоподібної структури розглядаються як послідовність сферичних блобів, що збільшуються за об'ємом. Причому, всередині блоба кожна полімерна ділянка поводиться як ізольована (рис. 1).

Оскільки об'єм, доступний для цього ланцюга, збільшується з відстанню (r) від центра зірки, об'ємна частка мономерних ланок $\rho(r)$ є спадною функцією від r. Згідно з цим підходом, профіль щільності (об'ємної концентрації) мобільних мономерних ланок математично описується такою функцією:

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

де: f – функціональність, або кількість полімерних гілок (щеплень); a – розмір мономерної ланки; ν=0,588 (в хорошому розчиннику) або ν=0,500 (в θ-розчиннику); V – виключений об'єм (excluded volume interaction). Приблизна оцінка цієї залежності в хорошому розчиннику: $\rho(r) \sim f^{0,65} \cdot r^{-1,30}$. Тобто кількість "променів" (або щеплень) безпосередньо впливає на внутрішньомолеклярну структуру макромолекули. Було показано, що зі збільшенням кількості променів у зіркоподібній полімерній структурі від 3 до 270, компактність макромолекули зростає настільки, що макромолекула нагадує тверду сферичну структуру, а конформація прищеплених ланцюгів змінюється від статистичної до максимально витягнутої [8, 39–42].

При моделюванні систем, в яких щеплення проводиться на гнучку полімерну макромолекулу, було показано, що зі збільшенням кількості щеплень полімерна основа набуває більш розгорнутої конформації, що приводить до зростання $\langle R_g^2 \rangle$ [27]. Проте, коли довжина прищеплених ланцюгів значно більша за розміри полімерної основи, на яку відбувається щеплення, ефект зростання $\langle R_g^2 \rangle$ при збільшенні кількості щеплень практично нівелюється.

Щодо довжини гнучких прищеплених ланцюгів, скейлінгова теорія передбачає, що в хорошому розчиннику середньоквадратичний радіус макромолекули (відстань від центра "зірки" до кінця "променя") та радіус інерції співвідносяться як $\langle R^2 \rangle \sim \langle R_g^2 \rangle \sim n^{1,18} \cdot f^{0,41}$, а за T_θ (за θ-умов) $\langle R^2 \rangle \sim n \cdot f^{0,50}$. Проте експериментально було показано, що за θ-умов показник при f значно менший (0,31), тому було зроблено висновок про те, що скейлінговий режим для θ-розчинника може бути досягнутий тільки за дуже великих значень f.

Для перевірки передбачень скейлінгового підходу та визначення інших властивостей зіркоподібних полімерів, включаючи структурний фактор у дуже розведених розчинах, було застосовано комп'ютерне моделювання методами Монте-Карло та молекулярної динаміки [37, 43–45]. Показано [46], що існує кореляція між експериментальними та теоретичними роботами.

При моделюванні конформації гнучких полімерних ланцюгів, прищеплених на тверду поверхню, теоретичні розрахунки показали [4, 8, 32], що відстань між щепленнями (або параметр N – кількість мономерних ланок між щепленнями) визначає конформацію полімерних ланцюгів. Якщо щеплення достатньо рідкі, то ланцюги утворюють окремі клубки, які не перекриваються. Кожен прищеплений ланцюг за таких умов набирає форми сфери з радіусом, який відповідає радіусу Флорі для клубка в хорошому розчиннику:

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

де: a – розмір мономерної ланки; n – кількість мономерних ланок у прищепленому ланцюзі.

Прищеплені ланцюги не перекриваються, якщо:

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

При зростанні кількості щеплень або при зменшенні кількості мономерних ланок між щепленнями (зростанні параметра N) ланцюги набувають все більш витягнутої конформації [8].

У роботі [47] ці теоретичні передбачення знайшли експериментальне підтвердження для полімерних систем, отриманих прищепленням поліакриламідних (ПАА) ланцюгів до полісахаридної основи. Методом малокутового рентгенівського розсіювання, який дає змогу оцінити локальну структуру полімерних ланцюгів у розчині, показано, що при зменшенні відстані між щепленнями гнучкі ПАА ланцюги набувають витягнутої конформації, так званої "черв'якоподібної" ("worm-like"), яка не змінюється по мірі віддалення від місця щеплення. При збільшенні відстані між щепленнями реалізуються два типи конформації: наближена до статистичного клубка (на значній відстані від основи) та більш витягнута (біля місця щеплення). Така конформація має назву "грибоподібна" ("mushrooms") (рис. 2).

Конформація макромолекул визначає компактність макроклубків у розчині. Компактність розгалужених полімерів можна оцінити за параметром R_g^2/M_w [8, 47, 48]. Чим більше значення R_g^2/M_w, тим

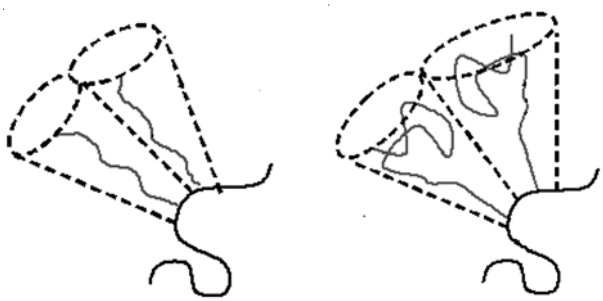

Рис. 2. Схематичне зображення фрагментів кополімерів з різною відстанню між щепленнями [47]

менша компактність макромолекулярного клубка.

В теоретичних роботах показано, що компактність розгалужених полімерних систем, зокрема, полімерних щіток, більша у порівнянні з лінійними полімерами-аналогами [2, 4, 13, 26, 27] і залежить від відстані між щепленнями та конформації прищеплених ланцюгів. У роботі [48] при дослідженні систем, що відповідають теоретичній моделі сферичної полімерної щітки, експериментально підтверджено теоретичні передбачення. Показано, що компактність макромолекулярного клубка (значення R_g^2/M_w) зіркоподібних кополімерів декстран–поліакриламід визначається вихідною архітектурою макромолекул – відстанню між щепленнями та довжиною прищеплених ПАА ланцюгів.

Особливим класом розгалужених високомолекулярних сполук є полімерні циліндричні щітки, особливістю яких те, що основний ланцюг, до якого прищеплені бокові ланцюги, значно довший у порівнянні з останніми [9, 25]. Внутрішньомолекулярна структура полімерних циліндричних щіток головним чином залежить від відстані між щепленнями. Сильно розгалужені циліндричні щітки мають дуже компактну структуру у порівнянні з їх лінійними аналогами. Основний ланцюг стає все більш жорстким і розпрямленим при збільшенні кількості бокових щеплень. Однак, згідно з експериментальними даними, неможливо досягти повного випрямлення основного ланцюга при граничному збільшенні щеплень, як це було передбачено в теоретичних роботах. У роботі [25] показано, що в циліндричних щітках з довгими прищепленими неіоногенними ланцюгами і поліелектролітною основою збільшення кількості прищеплених ланцюгів приводить до екранування заряду основного зарядженого ланцюга, що спричиняє його згортання, і зменшення розмірів макромолекулярного клубка.

Для розгалужених поліелектролітів (ПЕ) кількість варіабельних параметрів, що впливають на структуру полімеру в розчині, збільшується. Конформація макромолекули ПЕ змінюється під впливом pH та іонної сили розчину, залежить від заряду протиіона та ін.

Значний вплив на внутрішньомолекулярну структуру поліелектролітів мають внутрішньомолекулярні електростатичні взаємодії. Наявність у розчині невеликих за розмірами протиіонів приводить до часткового екранування кулонівських взаємодій. Вперше було досліджено вплив розподілу заряду на полімерних ланцюгах та локалізації протиіонів у розчині за умов конденсації Меннінга [49]. У розведених розчинах розгалужених поліелектролітів, що не містять доданих солей, розподіл протиіонів неоднорідний [7, 50–58]. Подібно до сильно заряджених колоїдних частинок розгалужені ПЕ (зіркоподібні, дендримери, гіперрозгалужені, молекулярні та колоїдні ПЕ щітки) мають високий локальний електростатичний потенціал [59]. У результаті протиіони залишаються переважно в безпосередній близькості від макромолекули (полііона). На відміну від класичних твердофазних колоїдних частинок, у розгалужених макромолекулах ПЕ об'єм, який займають мономерні ланки всередині клубка, малий, отже такі макроіони можуть містити велику кількість протиіонів всередині молекули. Перехід протиіонів у розчин ускладнений сильними кулонівськими взаємодіями з розгалуженими макромолекулами, що мають високу локальну концентрацію заряду на полімерному ланцюзі. Протиіони, що розміщені всередині макроклубка, створюють осмотичний тиск, у результаті чого в розгалуженій макромолекулі ланцюги можуть випрямлятись, створюючи додаткове місце для протиіонів. Відповідно рівноважна структура є результатом суперпозиції електростатичних сил взаємодії між ланцюгами та осмотичних сил [60].

Концепція локалізації протиіонів у колоїдних ПЕ щітках і зіркоподібних поліелектролітах була підтверджена аналізом розподілу за Пуассоном-Больцманом [52, 53, 61, 62]. Зрозуміло, що локалізація протиіонів та осмотичне набухання розгалужених макроіонів можуть бути змодельовані методами Монте-Карло [63] та молекулярної динаміки [64–67]. Переконливі експериментальні підтвердження впливу локалізації протиіонів були отримані в результаті вимірювання осмотичного тиску в розведених безсольових розчинах зіркоподібних ПЕ [68] і колоїдних ПЕ щіток [69–71].

У теоретичних роботах [60, 72, 73] досліджено вплив зміни іонної сили розчину на поведінку полімерних щіток – слабких полікислот. У таких макромолекулах локальне значення pH поступово зростає за підвищення концентрації доданої солі, при цьому надлишковий електростатичний потенціал зменшується.

За збільшення ступеня іонізації мономерних ланок у ПЕ зростають розміри полімерної щітки. Показано [74–76], що основний вплив додавання солі полягає в зменшенні диференціального осмотичного тиску, що призводить до зменшення розміру щіток. Отже, теорія передбачає немонотонний характер залежності розмірів ПЕ щіток від концентрації доданої низькомолекулярної солі. Це дає змогу розглядати такі речовини як нові, так звані "розумні матеріали" ("smart-polymers").

Незважаючи на прогрес у теорії розгалужених полімерних систем, на сьогодні існують тільки поодинокі порівняльні експериментальні дослідження впливу архітектури нелінійних макромолекул (неіоногенних і ПЕ) на їхню внутрішньомолекулярну структуру та функціональні властивості [14, 27, 35, 77, 78]. Причому, якщо для модельних полімерних родин – полібутадієнів, поліізопренів, полістиролів і деяких інших

водонерозчинних полімерів – з функціональністю (кількістю розгалужень від центрального ядра) від 2 до 270 проведено аналітичні теоретично-експериментальні дослідження [27], то водорозчинні розгалужені полімери вивчені недостатньо, що пов'язано з певними труднощами отримання модельних полімерів, придатних для експериментального аналізу взаємозв'язку структура – властивості .

Отримання розгалужених полімерних структур.

Найкращими модельними полімерами для перевірки теоретичних розрахунків і передбачень є полімерні системи, отримані постадійним синтезом [27, 68, 79–84]. Спочатку методом аніонної полімеризації отримують полімери, які характеризуються вузьким молекулярно-масовим розподілом. Потім постполімеризацією макромолекул аніонних полімерів (за рахунок активних кінцевих груп ланцюгів) отримують розгалужені полімери з наперед визначеною кількістю "гілок".

Полімерні системи, отримані радикальною полімеризацією, здебільшого характеризуються широким молекулярно-масовим розподілом, для них складно контролювати точну кількість щеплень та їхню довжину. Проте, за цільовими властивостями вони можуть бути не гіршими за розгалужені зразки регулярної будови, а внаслідок низької вартості вихідних матеріалів і простоти технології синтезу бути досить дешевими. Розробка методів контрольованої радикальної кополімеризації відкриває перспективи отримання нових функціональних матеріалів керованої внутрішньомолекулярної структури при помірних витратах на їх виробництво [85–87].

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

На сьогодні існують три найбільш поширені методи синтезу прищеплених кополімерів [1, 26, 84–94]:

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

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

2. Макромономерний синтез ("grafting through" метод). Включає в себе два етапи: синтез майбутніх бокових ланцюгів (макромономерів) і кополімеризацію макромономерів та мономерів, що формують основний ланцюг. Цей метод дає змогу отримати кополімери з великою та досить рівномірною відстанню між щепленнями. Недоліком цього методу є полідисперсність, викликана різною довжиною основного ланцюга.

3. Формування активних центрів вздовж основного ланцюга (синтез макроініціатора) та ріст бокових ланцюгів із цих центрів шляхом полімеризації ("grafting from" метод). При цьому способі синтезу можна отримати велику кількість розгалужень (щеплень) і досить рівномірне їх розподілення вздовж основного ланцюга, до якого проводиться щеплення. Недоліком цього методу вважають неможливість прямого визначення розмірів бокових ланцюгів, проте в роботах [95–97] молекулярну масу (ММ) бокових ланцюгів визначили після хімічного руйнування основного ланцюга кополімеру.

Ініціювання радикальної щепленої кополімеризації "grafting from" методом, який на сьогодні найбільш поширений, проводять опроміненням реакційної суміші, тобто розкладом попередньо введених в основний ланцюг функціональних груп (пероксидних, епоксидних, діазо- та ін.), шляхом окиснення основного ланцюга з утворенням радикалів тощо [95, 98–104].

Синтез розгалужених полімерів при опроміненні основного ланцюга хоча і досить розповсюджений [98, 105, 106], проте має багато недоліків, зокрема, він може супроводжуватись деструкцією або зшиванням макромолекул. За таких умов важко контролювати в отриманому кополімері кількість і довжину щеплень, оскільки радикали виникають не в точно визначених місцях, а за законом випадку [98]. Крім того, синтезований продукт містить велику кількість гомополімеру. Наприклад, при щепленні поліакриламіду до поліпропілену з використанням різних доз і часу дії γ-випромінювання, було встановлено, що в результаті синтезу отримано продукт, що містить значну кількість гомополімеру, а тому для пригнічення гомополімеризації додавали сіль Мора [107].

Метод введення функціональних груп в основний ланцюг більш перспективний у порівнянні з методом опромінення для отримання розгалужених полімерів, однак він вимагає введення додаткової стадії приготування основного ланцюга, що є подекуди небажаним ускладненням технології процесу. При функціоналізації основного ланцюга подвійними зв'язками, що мають певний порядок розташування, можна отримати розгалужений кополімер із заздалегідь визначеним характером розподілу щеплень [108].

При використанні для проведення прищепленої кополімеризації окисно-відновних систем найчастіше як окисники використовують персульфати калію,

амонію, а також солі металів змінної валентності, наприклад, солі Fe(III), Co(III), V(V) та Ce(IV) [100, 109, 110]. Роль відновника відіграє полімер, наприклад, целюлоза, хітозан, полівініловий спирт та ін., до якого проводять прищеплення [111–114].

Використання солей металів змінної валентності для ініціювання прищепленої кополімеризації, на відміну від інших окисників, забезпечує утворення радикалів безпосередньо на ланцюзі макромолекул полімеру-основи. Особливістю ініціювання полімеризації солями ванадію (*V*) є необхідність попереднього введення груп, які легко окиснюються через низький окисно-відновний потенціал [114]. Солі кобальту (III) серед сполук металів змінної валентності мають найвищий окисно-відновний потенціал, однак у процесі кополімеризації може відбуватися гомополімеризація, наприклад, вінілових мономерів [115] і деструкція основного ланцюга полісахаридів [115–118].

На сьогодні найбільш перспективними для ініціювання прищепленої кополімеризації вважають солі церію (IV), оскільки при їх використанні практично не відбувається гомополімеризація мономеру [119–127].

Функціональні властивості розгалужених полімерних систем.

Можливість цілеспрямованого синтезу розгалужених структур дає змогу розглядати полімери нелінійної будови як перспективні функціональні матеріали нового покоління, які можуть замінити традиційні лінійні полімери.

Структура макромолекул нелінійної будови набуває особливого значення в нанотехнологіях, де полімери використовуються як стабілізатори нанодисперсій, полімерні підкладки для синтезу високопористих матеріалів, матриці для синтезу наночастинок та ін.

Специфічні властивості металів в ультрадисперсному стані (розміри частинок у діапазоні 1–100 нм) відкривають можливості для створення нових ефективних каталізаторів, сенсорних систем, препаратів з високою біологічною активністю [128–132] та ін. На сьогодні для *in-situ* синтезу наночастинок металів і стабілізації наносистем використовуються полімери лінійної будови [133–136], однак існують роботи, в яких показано, що розгалужені кополімери більш ефективні, оскільки на стабілізуючу дію впливає не тільки природа функціональних груп полімерного ланцюга, а й їх просторовий розподіл, тобто архітектура макромолекул [137]. Використання розгалужених полімерів як нанореакторів дає змогу отримати частинки з певними розмірами та визначеною морфологією.

При застосуванні полімерів як носіїв нанокаталізаторів або як компонентів каталітичних наносистем поряд з можливістю стабілізації наночастинок металів існує унікальна можливість забезпечення специфічного оточення каталітично-активних центрів, що дає змогу комбінувати переваги як гомогенних, так і гетерогенних каталізаторів. Наноструктуровані полімери, а серед них розгалужені поліелектроліти та амфіфільні блок-кополімери, вважаються на сьогодні найефективнішими при створенні нанокаталітичних систем [128, 138, 139].

Використання полімерів у сучасних технологіях, де іони перехідних металів застосовуються у поєднанні з високомолекулярними сполуками, багато в чому визначається здатністю таких іонів утворювати стабільні зв'язки з макромолекулами полімерів [140]. Такі зв'язки виникають за рахунок утворення системи електровалентних і координаційних зв'язків між іонами металу та певними групами полімеру, утворюючи нову систему – макромолекулярний металокомплекс. У роботі [141] досліджено комплексоутворення в розчині розгалужених кополімерів поліакриламід–поліакрилова кислота з іонами Cd^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} за pH 5 і 7 з подальшим визначенням показників зв'язування методом ультрафільтрації. Показано, що утворюються стабільні комплекси з повністю насиченою внутрішньою координаційною сферою. Показано, що для розгалужених кополімерів утримання зазначених металів на мембрані вище в порівнянні з лінійною поліакриловою кислотою і становить70–85 %. .

Особливості внутрішньомолекулярної стуктури розгалужених макромолекул у розчині відкривають перспективи їх використання в процесах водоочищення [95, 142, 143]. Показано, що розгалужені поліакриламідні флокулянти помітно ефективніші у порівнянні з їх лінійними аналогами, які широко використовуються. В роботах [144–149] досліджено флокуляційну активність розгалужених кополімерів, отриманих прищепленням поліакриламіду до декстрану, сульфодекстрану, гуарової смоли, карбоксиметилцелюлози та крохмалю, і встановлено, що флокулянти, які мають складну структуру, особливо ефективні при флокуляції полідисперсних систем, якими є природні та технічні води.

Відомо, що у випадку, коли часточки дисперсної фази значно менші за розміром від макромолекули флокулянта, процес флокуляції має певні особливості. В роботах [144, 147] показано, що визначальну роль при взаємодії макромолекул і малих часточок дисперсії відіграють саме властивості макромолекул, а не поверхня дисперсної фази. Цей процес можна розглядати як адсорбцію маленької часточки на полімерному ланцюзі. Очевидно, що в цьому випадку особливе значення має вихідна архітектура полімеру та доступність його функціональних груп. У розгалужених полімерах внаслідок компактності макромолекул локальна концентрація функціональних груп значно вища, ніж у лінійному полімері, і вони більш

ефективні при флокуляції дисперсій з високим вмістом високодисперсної фракції.

В роботах [28, 148] показано, що в розгалужених зіркоподібних системах декстран–поліакриламід, що відповідають моделі сферичної полімерної щітки, на швидкість осадження дисперсії каоліну, щільність осаду, а також на освітлення супернатанту впливає не тільки розмір макромолекули полімеру-флокулянта, а і його внутрішньомолекулярна структура. При збільшенні компактності розгалуженої макромолекули, тобто зменшенні величини R_h^2/M_w, слабшає вплив розмірів макромолекулярного клубка на параметри процесу флокуляції [149].

У роботі [150] показано, що розгалужені прищеплені кополімери акриламіду та його похідних до крохмалю більш ефективні в процесах нафтовіддачі у порівнянні з лінійним гідролізованим поліакриламідом і можуть застосовуватись для збільшення нафтовіддачі пластів завдяки їхній вищій термостабільності та стійкості до статичної напруги зсуву.

Розгалужені полімерні системи зі щіткоподібною структурою макромолекул, а особливо щітки-поліелектроліти, можуть використовуватись для синтезу "розумних" (smart) матеріалів, властивості яких різко змінюються під впливом зовнішніх факторів [21, 151]. Такі полімери знаходять своє застосування при створенні терапевтичних препаратів пролонгованої дії [152], як наноконтейнери для транспорту та вивільнення водорозчинних ліків [152, 153] або для транспорту ДНК у генній інженерії [154], як матеріали з високими ступенями набухання [99] та ін.

Поєднання в одній макромолекулі фрагментів з різними гідрофільно-гідрофобними властивостями дає змогу отримувати розгалужені полімерні системи, здатні до самоорганізації. За певних умов такі системи утворюють унімолекулярні міцели [152, 155–157]. Стабільність таких міцел чутлива до температури, розведення, флуктуації концентрації солей та механічних чинників в організмі, що дає змогу контролювати їх використання. Такі системи перспективні для застосування в медицині та біотехнологіях.

Висновки.

Розгалужені полімерні системи завдяки структурним особливостям і керованості внутрішньомолекулярної стуктури є цікавими об'єктами фундаментальних досліджень, а також перспективними функціональними матеріалами нового покоління. Такі полімерні системи характеризуються більш компактною структурою, а, отже, вищою концентрацією функціональних груп у порівнянні з лінійними аналогами близької молекулярної маси. Проведені останнім часом дослідження продемонстрували ефективність їх використання як селективних мембран, сорбентів, здатних до вибіркової імобілізації іонів металів, нанореакторів для формування наночастинок та їх стабілізації, регуляторів стійкості дисперсних систем, структуроутворювачів грунтів, матеріалів біомедичного призначення тощо.

Література

1. *Потемкин И.И., Палюлин В.В.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. - 2009.- **51**, № 2. - С. 163-195.
2. *Klushin L.I., Birshtein T.M., Amoskov V.V.* // Macromoecules. - 2001. - **34**. - P. 4739-4752.
3. *Mercurieva A.A., Birshtein T.M., Zhulina E.B., Iakovlev P., van Male J., Leermakers F.A.M.*// Macromolecules. - 2002. - **35**. - P. 4739-4752.
4. *Бирштейн Т.М., Амосков В.М.*// Высокомолекуляр. соединения. Сер. С. - 2000. - **42**, № 12. - С. 2286-2327.
5. *Amoskov V.V., Birshtein T.M.* // Macromolecules.-2001.-**34**.- P.5331-5341.
6. *Leemakers F.A.M., Zhulina E.B., van Male A.A., Mercurieva A.A., Fleer C.J., Birshtein T.M.* // Langmuir.-2001.-**17**.- P.4459-4466.
7. *Borisov O.V., Daoud M.* // Macromolecules.-2001.-**34**, № 23.- P.8286–8293.
8. *De Gennes P.G.* // Macromolecules.-1980.-**13**, №5.-P.1069–1075.
9. *Бирштейн Т.М.* // СОЖ.-1999.-**5**, № 42.-С. 42-47.
10. *Birshtein T.M., Zhulina E.B.* // Polymer.-1984.-**25**.-P.1453-1461.
11. *de Gennes P.G.* Scalling Concepts in Polymer Physics.-Cornell University Press, Ithaca, NY, 1979.-183 p.
12. *Widawski G., Rawiso M., Francois B.* // Nature.-1994.-**369**.- P.387-389.
13. *Heinrich M. Rawiso M., Zilliox J.G., Lesieur P., Simon J.P.*// Eur. Phys. J. Part E. -2001.- **4**.- P.131-142.
14. *Rawiso M.*// J.Phys.-1999.-**IV**, № 9. - P. 1-147.
15. *Gaborieau M., Castignolles P.*// Anal. Bioanal. Chem.-2011.-**399**.- P.1413-1423.
16. *Hammouda B.* // J. of Macromolecular Sci.-2010.-**50**.- P.14-39.
17. *Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М.* // Успехи химии.-2004.-**73**, № 5.-С. 542-553.
18. *Иванчев С.С., Озерин А.Н.* // Высокомолекуляр. соединения.-2006.-**48**, №3.-С. 1531-1544.
19. *Ishuzu K., Tsubaki K., Mori A., Uchida S.*// Prog. Polym. Sci.-2003.-**28**.- P.27-54.
20. *Иржак В.И.* // Успехи химии.-2006.-**75**, № 10. - С.1018-1034.
21. *Ballauf M., Borisov O.* // Current Opinion in Colloid & Interface Sci.-2006.-**11**.- P.316-323.
22. *Neelov I.M., Borisov O.V., Binder K.* // Macromolecular Theory and Simulations.-1998.-**7**, Iss. 1.- P.141-156.
23. *Xenidou M., Hadjichristidis N.* // Macromolecules.-1998.-**31**, Iss. 17.- P.5690- 5694.

24. *Uhrig D., Mays J.W.* // Macromolecules.-2002.-**35**, Iss. 19.- P.7182-7190.
25. *Куцевол Н.В., Мельник Н.П., Алєксєєв О.М., Єжова Т.Г.* // Полімер. журн.-2009.-**31**, №2.-С. 73-80.
26. *Zhang M., Alex H. E. Muller* // Highlight.-2005.-**43**.- P.3461-3481.
27. *Grest G.S., Fetters L.J., Huang J.S.* // Advanced in Chemical Physics.-1996.-**XCIV**, Edited by I. Prigogine and Stuart A. Rice.-Fhon Willey & Sons Inc.- P.67-163.
28. *Куцевол Н.В., Сушко Р.С., Мельник Н.П., Висоцька В.І., Філіпченко С.А.* // Полімер. журн.-2007.-**29**, №4.-С. 297-300.
29. *Murat M., Grest G.S.* // Macromolecules.-1996.-**29**.- P.1278-1285.
30. *Kharchenko S.B., Kannan R.M.* // Macromolecules.-2003.-**36**.- P.399-406.
31. *Daoud M., Cotton J.P.* // J. Phys. (Paris).-1982.-**43**.- P.531-536.
32. *Alexander S.* // J. Physique (Paris).-1977.-**38**.- P.983-987.
33. *Janssen H.-K., Stanull O.* // A Letters J. Exploring the Frontiers of Physics.-2010.-**90**.- P.46003-46006.
34. *Wolterink K.J., van Male J., Daoud M., Borisov O.V.* // Macromolecules.-2003.-***36***.- P.6624-6631.
35. *Bonchev D., Markel E.J., Dekmezian A.H.* // Polymer.-2002.-**43**.- P.203-222.
36. *Scheutjens J.M.H.M., Fleer G.J.* // J. Phys. Chem.-1980.-**84**. № 2.- P.178-190.
37. *Ramirez-Santiago G., Mendoza C.I.* // Physica. Part A.-2007.-**386**.- P.659-665.
38. *Белов В.В., Воробьев Е.М., Шаталов В.Е.* Теория графов.-М.: Высш. школа, 1976.-392 с.
39. *Borisov O.V., Zhulina E.B., Leermakers F.A.M., Ballauff M., Muller A.H.E.* // Adv. Polym. Sci.-2011.-**241.**- P.1-55.
40. *Bauer B.J., Fetters L.J.* // Rubber Chem.Tech.-1978.-**51**.- P.406-437.
41. *Morton M. Helminiak T., Gadkary S., Bueche F.* // J. Polym. Sci.-1962.-**57**, Iss. 165.- P.471-482.
42. *Roovers J., Bywater S.* // Macromolecules.-1972.-**5**.- P.385-289.
43. *Kosovan P., Kuldova J., Limpouchova Z., Prochazka K., Zhulina E.B., Borisov O.V.* // Soft Matter.-2010.-**6**.- P.1872-1874.
44. *Patti A.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.-2010.-**360**.- P.81-91.
45. *Nandi M.M., Zifferev G.* // Macromol. Theo. and Simul.-2010.-**20**, Iss. 8.- P.675-689.
46. *Grest G. S., Murat M.* Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulation in Polymer Science.-Oxford: K.Binder, ed.: Clarendom Press., 1995.-587 p.
47. *Kutsevol N. Guenet J.M., Melnyk N., Sarazin D. and Rochas C.* // Polymer.-2006.-**47**.- P.2061-2068.
48. *Куцевол Н.В., Безуглий М.Ю., Колендо О.Ю., Мельник Н.П.* // Полімер. журн.-2010.-**32**, № 2.-С. 158-165.
49. *Manning G.* // J. Chem. Phys.-1969.-**51**.- P.934-939
50. *Pincus P.* // Macromolecules.-1991.-**24**.- P.2912-2915.
51. *Borisov O.V.* // J. Phys. II (France).-1996.-**6**, N1.- P.1-19.
52. *Borisov O.V., Zhulina E.B.* // Europ. Phys. J.-1998.-**4**, Iss. 2.- P.205-217.
53. *Klein Wolterink J. Leermakers F.A.M., Fleer G.J., Koopal L.K., Zhulina E.B., Borisov O.V.* // Macromolecules.-1999.-**32**, N7- P.2365-2369.
54. *Klein Wolterink J. an Male J., Cohen Stuart M.A., Koopal L.K., Zhulina E.B., Borisov O.V.* // Macromolecules.-2002.-**35**.- P.9176-9190.
55. *Borisov O.V., Vilgis T.A.* // Europhys. Lett.-1996.-**35**, N5.- P.327-332.
56. *Klein Wolterink J. van Male J., Daoud M., Borisov O.V.* // Macromolecules.-2003.-**36**.- P.6624-6631.
57. *Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Yoshikawa K.* // Macromolecules.-1997.-**30**.- P.3383-3385.
58. *Levin Y., Diehl A., Fernandez-Nieves A., Fernandez-Barbero A.* // Phys. Rev. E.-2002.-**65**.-036143.
59. *Alexander S., Chaikin P.M., P.Grant, Morales S.J., Pincus P., Hone D.* // J. Chem. Phys.-1984.-**11**.- P.5776-5781.
60. *Ballauff M., Borisov O.* // Current Opinion in Colloid & Interface Science.-2006.-**11**.- P.316–323.
61. *Leermakers F.A.M., Ballauff M., Borisov O.V.* // *Langmuir.*-2008.-**24**, Iss. 18.- P.10026–10034.
62. *Santangelo C.D., Lau A.W.C.* // The Europ. Phys. J. E.-2004.-**13**.- P.335-344.
63. *Roger M. Guenoun P., Muller F., Belloni L., Delsanti M.* // Europ. Phys. J. E.-2002.-**9**.- *P.*313-314.
64. *Jusufi A., Likos C. N., Lowen H.* // J. Chem. Phys.-2002.-**116**.- P.11011-11013.
65. *Jusufi A., Likos C. N., Ballauff M.* // J. Colloid. Polym. Sci.-2004.-**282**.- P.910-913.
66. *Mei Y., Hoffman M., Ballauff M.,Jusufi A.* // Phys. Rev. E.-2008.-**77**.-P.031-805.
67. *Sandberg D.J., Carillo J.Y., Dobrynin A.V.* // Langmuir.-2007.-**23**.- *P.*12716-12720.
68. *Plamper F.A., Becker H., Lanzendцrfer M., Patel M., Wittemann A., Ballauff M., Muller A.H.E.* // Macromol. Chem. and Phys.-2005.-**206**, Iss. 18.- P.1813-1825.
69. *Ballauff M.* // Prog. Polym. Sci.-2007.-**32**.- P.1135-1137.
70. *Guo X., Ballauff M.* // Phys. Rev. E.-2001.-**64**.-015406.
71. *Mei Y., Ballauff M.* // Europ. Phys. J. E.-2005.-**16**.- P.341-349.
72. *Zhulina E.B., Birshtein T.M., Borisov O.V.* // Macromolecules.-1995.-**28**.- P.1491-1494.
73. *Lyatskaya Yu.V. Leermakers F.A.M., Fleer G.J., Zhulina E.B., Birshtein T.M.* // Macromolecules.-1995.-**28**.- P.3562-3565.
74. *Ross R., Pincus P.* // Macromolecules.-1992.-**25**.- P.2177–2183.
75. *Zhulina E.B., Borisov O.V.* // Macromolecules.-1996.-**29**.- P.2618-2622.

76. *Zhulina E.B., Birshtein T.M., Borisov O.V.* // Soft Matter.-2006.-**20**.- P.243-245.
77. *Mattice W.L., Helfer C.A.* // Polymer.-2005.-**46**.- P.2389-2394.
78. *Heinrich M., Rawiso M., Zilliox J.G., Lesieur P., Simon J.P.* // Europ. Polym. J.-2001.-**E4**.- P.131-142.
79. *Hirao A., Hayashi M., Loykulnant S., Sugiyama K., Ryu S. W., Haraguchi N., Matsuo A., Higashihara T.* // Prog. Polym. Sci.-2005.-**30**.- P.111-182.
80. *Higashihara T., Hayashi M., Hirao A.* // Prog. Polym. Sci.-2011.-**36**.- P.323-375.
81. *Hirao A., Yoo H.-S.* // Polym. J.-2001.-**43**.- P.2-17.
82. *Higashihara T., Sugiyama K., Yoo H.-S., Hayashi A., Hirao A.* // Macromol. Repid Comm.-2010.-**31**.- P.031-1059.
83. *Mori H., Muller H.E.A.* // Prog. Polym. Sci.-2003.-**28**.- P.1403-1439.
84. *Hadjichristidis N. Pitsikalis M., Pispas S., Iatrou H.* // Chem. Rev.-2001.-**101**, №12.- P.3747-3792.
85. *Gao H., Matyiaszewski K.* // Prog. in Polym. Sci.-2009.-**34**.- P.317-350.
86. *Blencowe A., Tan J.F., Goh T.K., Qiao G.G.* // Polymer.-2009.-**50**.- P.5-32.
87. *Flat J.-J.* // Polymer Degradation and Stability.-2007.-**92**.- P.2278-2286.
88. *Liu S., Sen A.* // Macromolecules.-2001.-**34**, №5.- P.1529-1532.
89. *Lu J., Liang H., Li A., Cheng Q.* // Europ. Polym. J.-2000.-**40**, №2.- P.397.
90. *Ji Young Chang, Phil Jeung Park, Man Jung Han* // Macromolecules.-2000.-**33**, Iss. 2.- P.321–325.
91. *Wang J.S., Matjaszewski K.* // J. Am. Chem. Soc.-1995.-**117**, №20.- P.5614-5615.
92. *Beers K.L., Gaynor S.G., Matyjaszewski K., Sheiko S.S., Moeller M.* // Macromolecules.-1998.-**31**, №26.- P.9413-9415.
93. *Borner H.G., Beers K., Matyjazhewski K., Sheiko S.S., Moeller M.* // Macromolecules.-2001.-**34**, Iss. 13.- P.4375-4383.
94. *Zhao B., Brittain W.J.* // Polim. Prog. Sci.-2000.-**25**.- P.677-710.
95. *Zheltonozhskaya T.B., Permyakova N.M., Eremenko B.V., Syromyatnikov V.G.* // Abstr. "Europolymer Congress", Eindhoven (Netherlands).-2001.-CD.-Poster-118.
96. *Zhao B., Gilbert R.G.*// J. of Chromatography A.-2011.-**1218**.- P.4434-4444.
97. *Мельник Н.П., Момот Л.Н., Усков И.А.* // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1987.- №6.-С. 48-51.
98. *Гетьманчук Ю.П.* Полімерна хімія. (Ч.1. Радикальна полімеризація).-К: ВЦ "Київський університет", 1999.- 143 с.
99. *Singh V., Tiwari A., Tripathi D.N., Sanghi R.* // Polymer.-2006.-**47**.- P.245-260.
100. *Хэм Д.* Сополимеризация.-М.: Мир, 1971.- 325 с.
101. *Eli R., Hongmin Z.* // J. Polym. Sci. Part A. -1999.-**37**, №1.- P.105-112.
102. *Buchenska J.* // J. Appl. Polym. Sci.-1997.-**65**, №5.- P.967-977.
103. *Shirai Yu., Kawatsura K., Tsubokawa N.* // Progress in Organic Coating.-1999.-**36**.- P.217-224.
104. *Mishra M.M., Yadav M., Mishra D.K., Behari K.* // Carbohydrate Polymers.-2011.-**83**.- P.1749-1756.
105. *Yang L.M., Shi L., Chen J., Pei Y., Zhu F., Xia Y.* // Macromol. Symp.-2005.-**225**.- P.95-102.
106. *Shim J.W., Ngo Y.C.* // J. Appl. Polym. Sci.-2003.-**90**.- P.3660-3667.
107. *El-sayed Hegazy A.* // J. Polymer.-1992.-**33**, №1.- P.96-99.
108. *Белов А.Н., Белов Д.Г., Василенко Н.Г., Музафаров А.М., Поляков Д.К., Ребров А.В., Бессонова Н.П., Конюхова Е.В., Озерин А.Н.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1997.- **39**, №3.-С. 396-400.
109. *Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И.*-М.: Наука, 1972.-240с.
110. *Мельник Н.П., Момот Л.Н., Усков И.А.* // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1987.- №6.-С. 48-51.
111. *Sun T., Xu P., Liu Q., Xue J., Xie W.* // Europ. Polym. J.-2003.-**39**.- P.189-192.
112. *Guoqi F., Li H., Yu H., Liu L., Yuan Z., He B.* // Reactive & Functional Polymers.-2006.-**66**.- P.239-246.
113. *Meifang Huang, Xin Jin, Yu Li, Yue'e Fang* // Reactive & Functional Polymers.-2006.-**66**.- P.1041-1046.
114. *Ильин А.А., Гольдбрайх Л.С., Морин Б.П.* // Cellul. Chem. und Tehnol.-1980.-**14**, №3.-С. 327-338.
115. *Молотков В.А., Курлянкина В.И., Кленин С.И.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1972.- **14**, №11.-С. 2478-2485.
116. *Курлянкина В.И., Кленин С.И., Любина С.Я., Молотков В.А., Троицкая А.В.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1976.- **18**, №5.-С. 997-1004.
117. *Бартошевич С.Ф., Быкова Е.Н., Молотков В.А., Кленин С.И.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -1989.- **31**, №10.-С. 747-751.
118. *Бартошевич С.Ф., Шишкина Г.В., Потапенко Е.В., Молотков В.А., Кленин С.И.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1989.- **33**, №12.-С. 2477-2481.
119. *Owen D.R., Shen T.C.* Structure Solubility Relationship in polymers.-New York: Academic Press Eds Harris F.W., Seymour R.P., 1977.- 428 p.
120. *Krishnamoorthi S., Mal D., Singh R.P.* // Carbohyd. Polym.-2007.-**69**.- P.371-317.
121. *Charles L., McCormic M.Z., Lee Soon Park* // J. of Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.-1981.-**19**.- P.2229-2241.
122. *Joshi J.M., Sinha V.K.* // Carbohydrate Polymers.-2007.-**67**.- P.427-435.
123. *Kutsevol N., Guenet J.-M., Melnyk N., Sarazin D.* // Macromolecular Symposia.-2006.-**235**.- P.201-205.
124. *Куцевол Н., Мельник Н., Guenet J.-M., Висоцька В., Сиромятніков В.Г.* // Укр. хім. журн. - 2006.-**72**, №7-8.-С. 53-58.

125. *Куцевол Н.В., Мельник Н.П.* // Вопросы химии и хим. технол. - 2006. -№1.-С. 53-56.
126. *Куцевол Н.В., Вітовецька Т.В., Висоцька В.І., Єжова Т.Г.* // Вопросы химии и хим. технол. - 2006.-№2.-С. 57-60.
127. *Kutsevol N., Filipchenko, Savitskaya A., Vusotska V., Sromyatnikov V., Ejova T.* // Mol. Crist. Liq. Cryst.-2007.-**468**.- P.181/[533]-186/[538].
128. *Матвеева В. Г. Сульман Э. М.* Современные металлополимерные катализаторы.-Тверь, 2001.- 93с.
129. *Moores A., Goettmann F.* // New J. Chem.-2006.-**30**.- P.1121-1132.
130. *Daniel M.-C., Astruc D.* // Chem. Rev.-2004.-**104**.-P.293-346.
131. *Nair L. S.* Silver Nanoparticles: Synthesis and Therapeutic Applications / L. S. Nair, C. T. Laurencin // J. Boimedical Nanothechnology.-2007.-**3**.- P.301-316.
132. *Guzman M.G., Dille J., Godet S.* // International J. of Chem. and Biolog. Engineering.-2009.-**2:3**.- P.104-111.
133. *Помогайло А.Д. Розенберг А.С. Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах.-М.: Химия, 2000.- 672 с.
134. *Помогайло А.Д.* // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева.-2002.-**XLVI**, №5.-С. 64-73.
135. *Nowicki W.* // Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.-2001.-**194**.-P.159-173.
136. *Литманович О.Е.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. С. -2008. – **50**, №7.- С. 1370-1396.
137. *Tolayamat T.M., El Badawy A.M., Genaidy A.G., Scheckel K.G., Luxton T.P., Suidan M.* // Sci. of the Total Enviroment.-2012.-**408**.- P.999-1006.
138. *Sokolskii D.V., Anisimova N.V., Zharmagambetova A.K., Mukhamedzhanova S.G., Edygenova L.N.* // Reaction Kinetics and Catalysis Letters.-1987.-**33**, N2.-P.387-392.
139. *Sharma G., Mei Y., Ballauf M., Irrgang T., Proch S., Kempe R.* // J. of Catalysis.-2007.-**246**.- P.10-14.
140. *Помогайло А.Д. Уфлянд И.Е.* Макромолекулярные металлохелаты.-М: Химия, 1991.- 305с.
141. *Rivas L.B., Pereiraa E.D., Moreno-Villoslada I.* // Prog. Polym. Sci.-2003.-**28**.- P.173–208.
142. *Qian J.W., Xiang X.J., Yang W.Y., Wang M., Zheng B.Q.* // Europ. Polymer J.-2004.-**40**.- P.1699–1704.
143. *Syromyatnikov V. Zheltonozhskaya T., Guenet J.-M., Rakovich I., Demchenko O., Strelchuk N., Permykova N.* // Macromol. Symposia.-2001.-**166**, Iss. 1.- P.237-242.
144. *Singh R.P. Karmakar G.P., Rath S.K., Pandey S.R., Tripathy T., Panda J., Kanan K., Jain S.K., Lan N.T.* // Polym. Eng. and Sci.-2000.-**40**, № 1.- P.46-60.
145. *Song H., Zhao B., Zhang S.-F., Ma X.-Ch., Wang D.-Zh., Yang J.-Z.* // Carbohydrate Polymers.-2007.-**69**.- P.189-195.
146. *N.Kutsevol, T.Bezugla.* // Ecological Chemistry and Engineering.-**18**, №2.- P.252-256.
147. *Запольский А.К. Баран А.А.* Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды.-Л: Химия, 1987.- 204 с.
148. *Безуглий М.Ю., Куцевол Н.В.* // Полімер. журн.-2010.-**32**, №3.-С. 271-276.
149. *Куцевол Н.В., Сушко Р.С., Безугла Т.М., Савицька А.М., Висоцька В.І.* // Вопросы химии и хим. технол.-2007.-6.-С. 115-119.
150. *Karmakar G.P., Singh R.P.* // Soc. Petroleum Engineers International symposium on Oil Field Chemistry. Houston.-1997.- P.739.
151. *Iatridi Z., Tsitsilianis C.* // Polymers.-2011.-**3**.-P.1911-1933.
152. *Dong P., Wang X., Gu Y., Wang Y., Gong Ch., Luo F., Zhao X., Wei Y., Qian Zh.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.-2010.-**358**.-P.128-134.
153. *Mundagri R.C., Patil S.A., Aminabhavi T.M.* // Carbohydrate Polymers.-2007.-**69**.- P.130-141.
154. *Li J., Guo Zh., Xin J., Zhao G., Xiao H.* // Carbohydrate Polymers.-2010.-**79**.- P.277-283.
155. *Pang X., Zhao L., Akinic M., Kim K.J., Lin Zh.* // Macromolecules.-2011.-**44**.- P.3746-3752.
156. *Kang H., Liu W., He B., Shen D., Ma L., Huang Y.* // Polymers.-2006.-**47**.- P.7927-7934.
157. *S. Luo, Hu X., Ling C., Liu X., Chen S., Han M.* // Polym. Int.-2011.-**60**.- P.717-724.

Надійшла до редакції 29 березня 2012 р.

Разветвленные полимерные системы. Особенности внутримолекулярной структуры в растворе

Н.В. Куцевол, Т.Н. Безуглая, Н.Ю. Безуглый

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
60, ул. Владимирская, Киев, 01601, Украина

Проанализированы и обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований структуры и особенностей поведения в растворе разветвленных полимерных систем. Рассмотрены основные пути получения разветвленных полимеров. Показано, что разветвленные полимерные системы являются перспективной альтернативой полимерным соединениям линейного строения, которые используются на данный момент.

Ключевые слова:

Branched polymer systems. Peculiarities of internal molecular structure in solution

N.V. Kutsevol, T.M. Bezugla, M.Yu. Bezuglyi

National Taras Shevchenko University of Kyiv
60, Volodymyrska str., Kyiv, 01601, Ukraine

The results of theoretical and experimental studies of structure peculiarities and behavior of branched polymer in solution are summarized and analyzed. The main trends of branched polymer synthesis are considered. It is shown that branched polymer systems are promising alternatives to linear polymers used currently.

Key words: