

процесі одержання акрилової кислоти, а також під час розроблення нових систем із заданим набором властивостей.

1. *Thickett Stuart C., Gilbert Robert G. Propagation rate coefficient of the solvent effect // Polimer. – 2004, 45. – №20. – С.6993–6999.* 2. *Чубаров Г.А., Данов С.М., Балашов А.Л. Равновесие жидкость-пар в бинарных системах, содержащих метакриловую кислоту / Горьковский политехнический институт. – Горький, 1986. – 9 с. – Деп. В ОНИИТЭХИМ, г.Черкассы 10.03.89. – № 259-хп89.* 3. *Carl Yaws. Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds – Knovel. 2003.* 4. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др. Термодинамика равновесия жидкость - пар. – Л.: Химия, 1989. – 344 с.*

УДК 541.64:541.182

Т.П. Коваленко, В.А. Волошинець
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної та колоїдної хімії

ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ЕМУЛЬСІЙНИХ (КО)ПОЛІМЕРІВ МЕТИЛАКРИЛАТУ З ДЕЦИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОМ

© Коваленко Т.П., Волошинець В.А., 2009

Досліджено фізико-хімічні та фізико-механічні властивості плівок емульсійних (ко)полімерів метилакрилату з децилмет- та децилакрилатом. Встановлено, що міцність та відносне видовження під час розриву, водопоглинання плівок залежать від природи довголанцюгових (мет)акрилових мономерів та щільності упаковки макромолекул у структурі.

Physical-chemical and physical-mechanical properties of the films emulsion (co)polymers of methylacrylate with decylmeth- and decylacrylate have been studied. It has determined that the strength, tensile strain at the break, moisture absorption of (co)polymeric films depend on the nature of long chain (meth)acrylate monomers and the packing density of macromolecules in structure.

Постановка проблеми. Емульсійні (мет)акрилові полімери традиційно привертають увагу дослідників та практиків своїми експлуатаційними властивостями. Полімери, одержані методом емульсійної полімеризації, відрізняються рядом властивостей від матеріалів, отриманих в блоці і в розчині, іншою молекулярною масою і наявністю емульгатора в складі твердої фази [1]. Вивчення властивостей емульсійних плівок становить інтерес як з наукового погляду, так і з погляду їх практичного використання.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Механізм емульсійної полімеризації та властивості дисперсій, плівок (мет)акрилових мономерів становлять значний інтерес, і ця проблема розглядається в багатьох дослідженнях [2 – 4]. Під час літературних пошуків способів модифікації (мет)акрилових полімерів було встановлено, що ці полімери модифікують функціональними мономерами, що містять ті чи інші групи – карбоксильні [5 – 7], амідні [8, 9], спиртові [10]. Модифікувальні комономері впливають на характер внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій – як у полімерних частинках, так і у плівках і композиціях. Застосування довголанцюгових мономерів дасть змогу створити нові стабілізуювальні зв'язки в макромолекулах у дисперсії, фізичною природою яких є дисперсійні взаємодії між спиртовими замісниками таких мономерів.

Мета роботи. Дослідити фізико-хімічні та фізико-механічні властивості плівок емульсійних (ко)полімерів метилакрилату з децил(мет)акрилатом.

Результати досліджень та їх обговорення. Для досліджень використовували синтезовані мономери – децилакрилат (ДАК) [11], децилметакрилат (ДМАК) [12], та перегонкою за атмосферного тиску очищали метилакрилат (МА). Інші речовини використовували марки “ч” (табл. 1).

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики вихідних речовин

Речовина	Молекулярна маса, г/моль	Показник заломлення, n_D^{20}	Густина, ρ_4^{20}
Метилакрилат (МА)	86	1,3984	0,9560
Децилакрилат (ДАК)	212	1,4439	0,8781
Децилметакрилат (ДМАК)	226	1,4432	0,8822

Кополімерні дисперсії МА-ДАК та МА-ДМАК з вмістом останніх до 25 % мас. у мономерній суміші отримували дозуванням мономерів у водну фазу з передемульсії протягом 1–1,5 годин за температури 70 ± 1 °С та витримкою за цієї температури впродовж двох годин. Як ініціатор використовували ПСА (0,3 % мас. від маси МА), емульгатор – САФ 9-10 (6 % мас. від маси МА). Співвідношення водна фаза:мономер – 1,5:1. Вихід дисперсії дорівнював 98 – 99%, що забезпечувало відповідність інтегрального складу кополімеру складу мономерної суміші.

Гомополімеризації ДАК та ДМАК дозуванням мономерів у водну фазу з передемульсії впродовж 1–1,5 годин за температури 70 ± 1 °С за вищеописаними співвідношеннями реагентів не відбувалося.

Плівки із синтезованих дисперсій отримували методом поливу на скляні кювети, які досліджувалися на водопоглинання, міцність на розрив та відносне видовження. Вибір цих параметрів зумовлений їх практичною доцільністю для характеристики плівкоутворювачів.

Встановлено, що водопоглинання змінюється непропорційно до збільшення вмісту Д(М)АК (рис. 1).

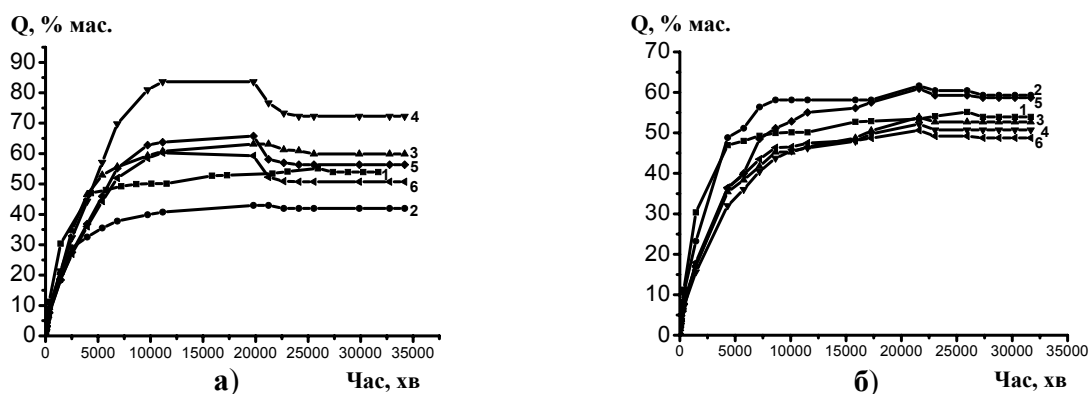


Рис. 1. Залежність відносного ступеня водопоглинання кополімерних плівок від часу за різного вмісту ДАК (а) та ДМАК (б) у вихідній мономерній суміші, % мас.:
1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 25

Криві набухання плівок (ко)полімерів у воді складаються із ділянки швидкого поглинання, повільного поглинання, рівноваги та десорбції водорозчинних компонентів (див. рис. 1). Коефіцієнти дифузії, розраховані за даними першої ділянки кривих набухання, свідчать про зменшення швидкості поглинання води плівками кополімерів порівняно з плівками ПМА (табл. 2).

Водопоглинання плівок кополімерів МА-ДМАК менше, ніж кополімерів МА-ДАК, що пов'язано з впливом метильного замісника в α -положенні на структуру полімерів та щільністю упаковки макромолекул в структурі. Незважаючи на значну гідрофобність модифікувальних мономерів загалом водопоглинання плівок не залежить пропорційно від їхнього вмісту, що свідчить про вплив багатьох чинників на цей процес. У дослідженому інтервалі часу при досягненні рівноваги або стану, близького до нього, відбувається десорбція водорозчинних компонентів із плівок кополімерів МА-Д(М)АК (див. рис. 1).

Таблиця 2

Коефіцієнти дифузії води у плівки

Вміст модифікувальних мономерів у плівках, % мас.	Час, год	Коефіцієнти дифузії води у плівки, м ² /с
0 (ПМА)	6	$9,59 \cdot 10^{-11}$
Плівки емульсійних кополімерів МА-ДАК		
5	6	$9,83 \cdot 10^{-11}$
10		$7,32 \cdot 10^{-11}$
15		$1,27 \cdot 10^{-10}$
20		$4,53 \cdot 10^{-11}$
25		$4,00 \cdot 10^{-11}$
Плівки емульсійних кополімерів МА-ДМАК		
5	24	$8,64 \cdot 10^{-10}$
10		$3,44 \cdot 10^{-11}$
15		$5,80 \cdot 10^{-11}$
20		$2,97 \cdot 10^{-11}$
25		$3,23 \cdot 10^{-11}$

Міцність плівок на розрив ПМА і кополімерів МА-Д(М)АК зменшується із збільшенням вмісту довголанцюгових мономерів (рис. 2, а), що свідчить про їхню пластифікувальну дію. Слід зазначити, що міцність плівок на розрив кополімерів МА-ДАК менша за міцність плівок на розрив кополімерів МА-ДМАК (див. рис. 2, а), що збігається з загальновідомими фактами впливу метильного замісника в α -положенні на властивості полімерів. Всупереч відомим закономірностям, зміна відносного видовження плівок під час внесення модифікаторів, збільшення вмісту модифікувальних мономерів, якими у цьому випадку є Д(М)АК, приводить до збільшення відносного видовження плівок, а потім до зменшення (рис. 2, б).

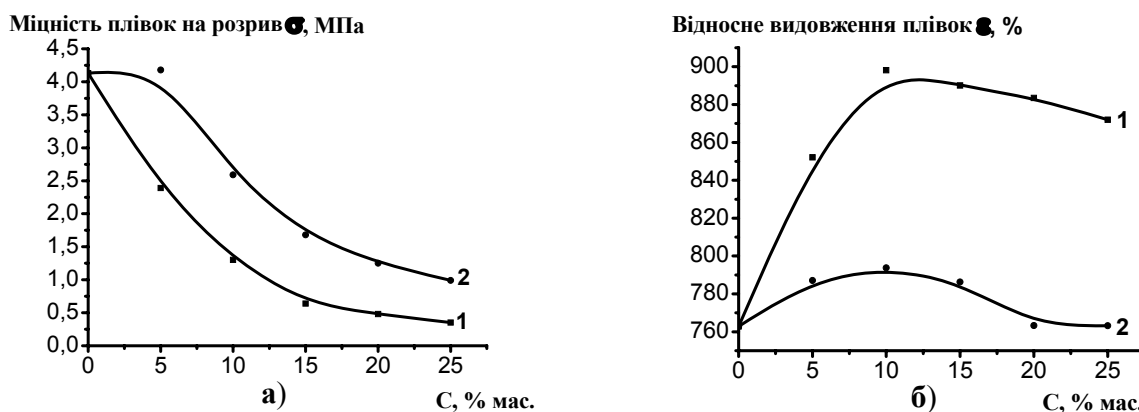


Рис. 2. Залежність міцності (а) та відносного видовження (б) під час розриву кополімерних плівок від вмісту 1 – ДАК і 2 – ДМАК

Термомеханічні характеристики емульсійних полімерів визначали на консистометрі Геплера. З плівок емульсійних кополімерів МА-ДАК та МА-ДМАК, отриманих методом поливу на скляні

підложки, вирізали таблетки завтовшки 4 – 5 мм, діаметром не більше 10 мм. Навантаження дорівнювало 1 кг.

Термомеханічні криві (рис. 3) та літературні дані ($T_{c(ПМА)}=2\text{ }^\circ\text{C}$) свідчать про те, що ПМА та кополімери МА-ДМАК в області температур 20–140 $^\circ\text{C}$ знаходяться у високоеластичному стані. На кривих відсутня високотемпературна гілка термомеханічної кривої, оскільки за температур вищих 140 $^\circ\text{C}$ індентор продавлював полімери наскрізь. Вигляд кривих відповідає термомеханічним кривим полімерів з пластифікатором, і в цьому випадку цю роль відіграє емульгатор. В області температур до 70–75 $^\circ\text{C}$ деформованість кополімерів перевищує деформованість ПМА незалежно від складу кополімеру та природи модифікувального мономеру (рис. 3, а і б), тобто ці комономері проявляють пластифікувальну дію. Деформованість кополімерів МА-ДАК не залежить пропорційно від вмісту ДАК, а навпаки – збільшується відносно ПМА, крім кополімеру, що містить 15% ДАК. У цьому кополімері лише за температур $> 75\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається ущільнення структури полімеру.

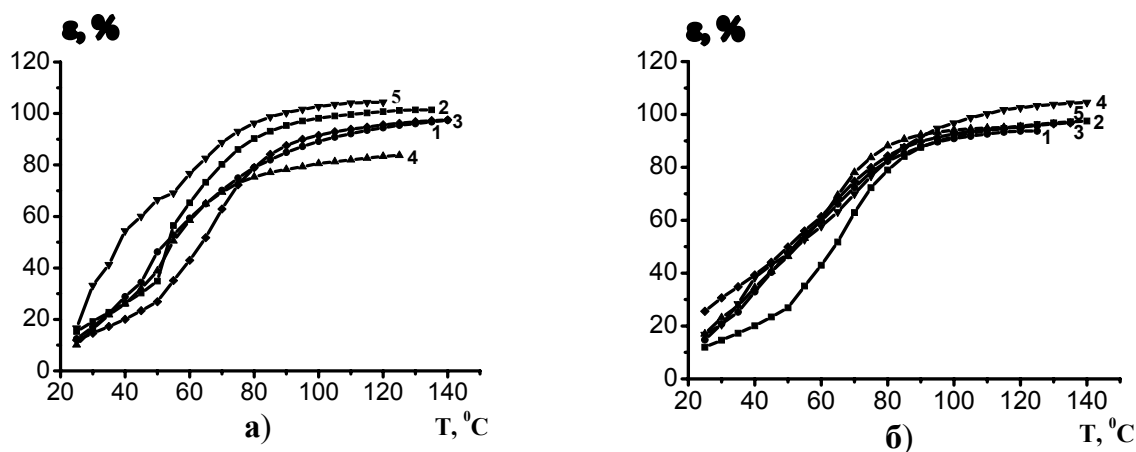


Рис. 3. Залежність деформації кополімеру МА-ДАК (а) та МА-ДМАК (б) від температури за різного вмісту Д(М)АК, % мас.: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20

ДМАК менше впливає на деформованість полімеру ніж ДАК, що пов'язано з участю метильної групи в α -положенні у формуванні структурної сітки фізичних зачеплень у кополімерах.

Висновки. Досліджено вплив децилмет- та децилакрилату на властивості плівок емульсійних кополімерів. Встановлено, що міцність та відносне видовження під час розриву, водопоглинання плівок залежать від природи довголанцюгових (мет)акрилових мономерів.

Встановлено, що зміна фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей із збільшенням у кополімерах модифікувальних мономерів – децилмет- та децилакрилату обумовлена їхньою пластифікувальною дією.

1. Хавкина Б.Л. Особенности структурных превращений в акриловых дисперсиях / Б.Л. Хавкина // Пластические массы. – 1991. – № 3. – С. 12 – 16. 2. Kevin D. Hermanson, Eric W. Kaler Transition from microemulsion to emulsion polymerization: Mechanism and final properties / Kevin D. Hermanson, Eric W. Kaler // J. Polymer Sci. – 2004. – Vol. 42, Issue 20. – P. 5253 – 5261. 3. Гольдфейн М.Д., Кожевников Н.В., Трубников А.В. Кинетика и механизм процессов образования полимерных эмульсий на основе (мет)акрилатов / М.Д. Гольдфейн, Н.В. Кожевников, А.В. Трубников // Высокомолекулярные соединения. – 1991. – Сер. А. – Т.33, № 10. – С. 2035 – 2047. 4. Грицкова И.А., Каминский В.А. Межфазные явления и формирование частиц при эмульсионной полимеризации / И.А. Грицкова, В.А. Каминский // Журн. физ. хим. – 1996. – Т. 70, № 8. – С. 1516 – 1520. 5. Волошинец В.А., Собечко И.Б., Кочубей В.В. Синтез акриловых дисперсий метилакрилата с малеиновой кислотой и исследование термостабильности синтезированных полимеров / В.А. Волошинец, И.Б. Собечко, В.В. Кочубей // Пластические массы. – 2005. – №10. – С. 29 – 31. 6.

Волошинець В.А., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Ганишинюк Т.А. Структурні перетворення дисперсії кополімерів бутілакрилату-метилакрилату-метакрилової кислоти / В.А. Волошинець, Ю.Я. Ван-Чин-Сян, Т.А. Ганишинюк // Полімерний журнал. – 2006. – №4. – С. 328 – 335. 7. Строение частиц и структура пленок некоторых латексов акриловых сополимеров / Елисеева В.И., Жаркова Н.Г., Евко Э.И. [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1967. – Т. IX (А). – № 11. – С. 2478 – 2481. 8. О структуре шитых латексных полимеров с гидрофильными функциональными группами / В.И. Елисеева, И.С. Пинская, А.Е. Чалых и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1973. – Т. XV (А). – № 9. – С. 1931 – 1952. 9. О связи строения латексных частиц с характером их коалесценции и структурой образующихся пленок / В.И. Елисеева, Н.Г. Жаркова, Т.Н. Павлинова и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1967. – Т. IX (А). – № 12. – С. 2534 – 2538. 10. Свойства эмульсионных пленок модифицированных моно- и диметакрилатом бутандиола / В.А. Волошинець, В.А. Запорожець, Г.О. Маршалок та ін. // Пластические массы. – 2000. – №7. – С.17 – 19. 11. Коваленко Т.П., Красінська Н.В., Волошинець В.А. Розрахунок кінетичних параметрів естерифікації деканолу-1 акриловою кислотою / Т.П. Коваленко, Н.В. Красінська, В.А. Волошинець // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2006. – №553. – С. 65 – 69. 12. Лазутіна О.М., Волошинець В.А. Кінетичне дослідження естерифікації деканолу-1 метакриловою кислотою / О.М. Лазутіна, В.А. Волошинець // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 2. – С. 104 – 106.

УДК 541.64 : 678.744

І.Б. Собечко, В.А. Волошинець
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра фізичної та колоїдної хімії

СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСНОВНОГО СИНЬОГО "К" В ЕМУЛЬСІЙНИХ ПЛІВКАХ ТА В РОЗЧИННИКАХ

© Собечко І.Б., Волошинець В.А., 2009

Отримано забарвлені плівки кополімеру метилакрилату з малеїною кислотою та метилакрилату з дибутілмалеїнатом, встановлено відмінності у спектрах поглинання кополімерів, які зумовлені зміною складу полімеру і перерозподілом молекул основного синього "К" вздовж макромолекул. У кополімерах метилакрилату з малеїною кислотою молекули барвника концентруються біля карбоксильних груп, а в кополімерах метилакрилату з дибутілмалеїнатом біля спиртових ланок дибутілмалеїнату.

The coloured copolymer films of methylacrylate with maleic acid and methylacrylate with dibutylmaleate were obtained. It was determined that differences in absorption spectra of copolymers are caused by changes in copolymer composition and by redistribution of basic blue "K" molecules along macromolecules. Molecules of dye concentrate near carboxylic groups, in copolymers of methylacrylate with maleic acid and near alcoholic links of dibutylmaleate in copolymers of methylacrylate with dibutylmaleate.

Постановка проблеми. Емульсійні полімери застосовуються в багатьох галузях народного господарства для нанесення покриттів, формування плівок зв'язування неорганічних наповнювачів. Тому одержання забарвлених емульсійних полімерів дасть змогу розширити асортимент та галузі застосування.