

**Висновок.** На відміну від систем РЗМ–Fe–{Mn, Mo, Re} [1, 5, 8], ці системи характеризуються зменшенням областей гомогенності твердих розчинів та тернарних сполук, що спричиняється зростаючою різницею у розмірах їх атомів відносно розмірів атома заліза.

1. Березюк Д.О. *Исследование систем {Y, Ce} – Fe – {V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Re} (фазовые равновесия, кристаллическая структура и некоторые физические свойства тернарных соединений: Автореф. дис. ...канд. хим наук. – Львов, 1986. – 23 с.* 2. Березюк Д.О. *Особливості будови ізотермічних перерізів {Y, Ce}- Fe – d – елементи IV-VII груп // Вісн. Держ. ун-ту “Львівська політехніка”. – 1997. – № 332. – С. 60–63.* 3. Akselrud L.G., Gryn Yu. N., Zavalii P.Yu. *at all. CSD-Universal program package for single crystal or powder structure data treatment // Collected Abstracts 12<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting. – M., 20–29 August, 1989. – Vol. 3. – P. 155.* 4. *Person's Handbook of Crystallographic Data of Intermetallic Phases / Ed. By Villars p. and Calvert L.D. / Amer. Soc. Metals. – 1985. – Vol. 3.* 5. Гладышевский Е.И., Бодак О.И. *Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. – Львов, 1982. – 253 с.* 6. Кубашевский О. *Диаграммы состояния двойных систем на основе железа / Под ред. Л.А. Петровой. – М.: Металлургия, 1985.* 7. Massalski T.B. *Binary Alloy Phase Diagrams // Ohio: Amer. Soc. Met. – 1986. – Vol. 1–2.* 8. Бодак О.И., Гладышевский Е.И. *Тройные системы, содержащие редкоземельные металлы. – Львов, 1985.*

УДК 544.45+547.391

О.І. Маршалок, І.П. Полюжин, В.А. Волошинець  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра фізичної і колоїдної хімії

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВМІСТУ ЗАЛИШКОВИХ МОНОМЕРІВ У КОПОЛІМЕРНИХ ДИСПЕРСІЯХ МЕТИЛАКРИЛАТ-МЕТИЛЕТАКРИЛАТ

© Маршалок О.І., Полюжин І.П., Волошинець В.А., 2005

**Синтезовано дисперсії метилакрилату (МА) з метилетакрилатом (МЕА) при вмісті останнього 1–6 мас. %. За допомогою газохроматографічного методу аналізу встановлено, що МЕА повністю вступає в кополімеризацію з МА, а кількість МА у дисперсіях становить 0.05–0.31 %.**

**Acrylic dispersions were obtained by emulsion copolymerization of methyl acrylate (MA) in presence of methyl ethacrylate (MEA) with content in range 1–6 % weight. It was determined by GC method that MEA completely copolymerizes with MA and amount of MA in dispersions is equal to 0.05–0.31 %.**

**Постановка проблеми.** Акрилові дисперсії є цільовими продуктами, які використовують для одержання плівок, забарвлених композицій і фарб. Вміст залишкових мономерів у таких дисперсіях визначає їх токсичність, а також впливає на їхні експлуатаційно-технологічні характеристики. Тому дослідження проблеми визначення вмісту залишкових мономерів в акрилових дисперсіях є важливим науковим і практичним завданням.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Одним із способів регулювання властивостей акрилових дисперсій і, відповідно, композицій, фарб і плівок з них є кополімеризація різних за природою мономерів. Зокрема для збільшення гідрофобності акрилових полімерів можна використовувати  $\alpha$ -алкілзаміщені акрилати. Враховуючи літературні дані [1, 2] та на основі власних досліджень кополімеризації МЕА з метилметакрилатом [3] встановлено інгібуючий вплив цього

мономера на радикальну полімеризацію. У зв'язку з цим під час синтезу кополімерних дисперсій з МЕА виникає питання про ступінь його перетворення у полімер та, відповідно, про склад кополімеру. Одним із способів визначення вмісту залишкових мономерів у дисперсіях є хроматографічний метод аналізу. У цьому випадку проводять екстракцію залишкових мономерів ароматичним розчинником з наступним визначенням їх кількості методом газо-рідинної хроматографії (ГРХ) [4]. Ароматичні вуглеводні використовуються також для екстракції мономерів під час дослідження кінетики емульсійної полімеризації. При цьому встановлено, що визначені коефіцієнти розподілу акрилових мономерів між водою і толуолом зберігаються для емульсій по ходу полімеризації [5].

**Мета роботи.** Синтез дисперсій МА з МЕА та розробка методики газохроматографічного аналізу екстрактів акрилових дисперсій для встановлення вмісту в них залишкових мономерів.

**Висновки.** Було синтезовано дисперсії МА-МЕА з вмістом останнього 1–6 мас. %. Визначали такі параметри дисперсій, як сухий залишок, рН і вміст залишкових мономерів (табл. 1).

Таблиця 1

### Характеристики синтезованих дисперсій

Вміст МЕА у вихідній мономерній суміші, мас. %	Вихід, %	Сухий залишок, %	рН
0	89.72	40	2.5
1	89.95	41	2.4
2	89.04	41	2.4
4	95.24	41	2.4
6	91.14	41	2.2

Синтезовані дисперсії використовували для отримання плівок. Формування плівок відбувалось за кімнатної температури до постійної маси. Досліджували фізико-механічні властивості та водопоглинання плівок. Міцність та еластичність плівок кополімерів МА-МЕА лежить практично в одних межах для ПМА і для кополімерів (табл. 2). Незважаючи на збільшення частки гідрофобного мономера, адсорбція води синтезованими полімерами зростає зі збільшенням вмісту МЕА (рис. 1). Можна припустити, що переважаючим фактором щодо впливу на ці властивості є зміна механізму емульсійної полімеризації при внесенні МЕА, а саме зменшення частки процесу за механізмом гомогенної нуклеації і, відповідно, збільшення частки процесу полімеризації в ПМЧ.

Таблиця 2

### Фізико-механічні властивості плівок

Вміст МЕА у вихідній мономерній суміші, мас. %	Міцність на розрив, $\sigma_r \cdot 10^{-3}$ , Па	Еластичність плівок, $\xi \cdot 10^{-2}$ , %
0	87,7	6,4
1	69,4	5,4
2	75,5	6,5
4	90,2	6,5
6	87,4	5,8

Для встановлення вмісту залишкових мономерів в акрилових дисперсіях методом ГРХ екстракцію мономерів проводили толуолом та пара-ксилолом, використовуючи однакові об'єми дисперсії та екстрагента. Тут застосовували метод абсолютного калібрування [4]. Для аналізу екстрактів на приладі Chromaton GCHF 18.3 вибрано оптимальні умови хроматографування: колонка: 3 % ХЕ-60 на Chromaton-N-Super 0.16–0.20 мм, довжина – 2 м, нержавіюча сталь, діаметр – 4 мм; температура колонки: 70 °С; температура випарника: 160 °С; температура детектора: 145 °С; детектор: за теплопровідністю; струм детектора: 120 мА; газ-носії: водень з СГС-2 ( $P = 1.1 \text{ кгс/см}^2$ );

витрата газу-носія за кімнатної температури (17 °C): 25 мл/хв; реєстратор: цифрова реєстрація за допомогою аналого-цифрового перетворювача та комп'ютера IBM-286; масштаб реєстрації: 1; доза проби, введеної в хроматограф: 2 мкл.

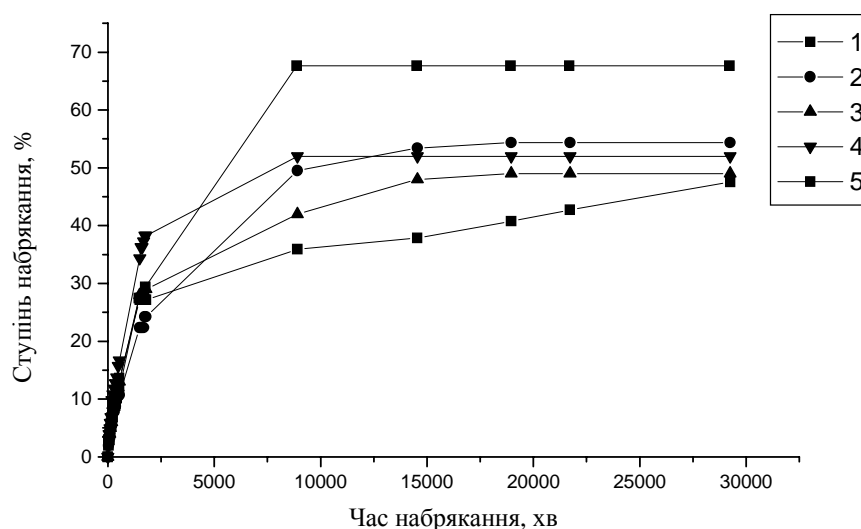


Рис. 1. Залежність ступеня набрякання від часу при різному вмісті MEA у вихідній мономерній суміші: 1 – 0%; 2 – 1%; 3 – 2%; 4 – 4%; 5 – 6 мас. %

Вимірювання площ хроматографічних піків здійснювали числовими методами за програмою у середовищі MathCAD [5]. Калібрувальні залежності для МА та MEA і рівняння для розрахунку концентрацій залишкових кількостей цих мономерів наведено на рис. 2.

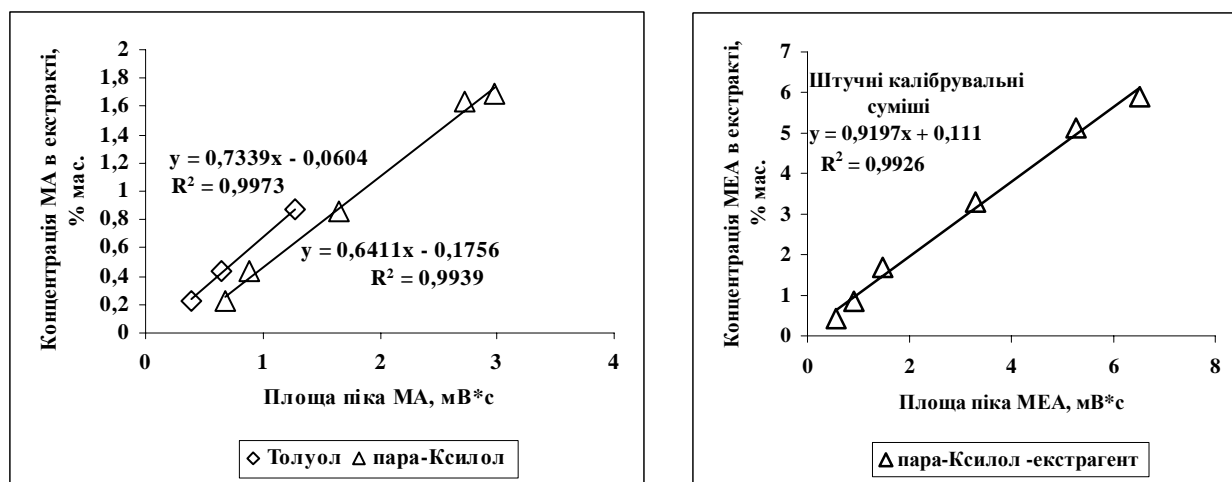


Рис. 2. Калібрувальні залежності для МА та MEA і рівняння для розрахунку концентрацій залишкових кількостей цих мономерів

У результаті аналізу методом ГРХ проб екстрактів емульсійної полімеризації МА в присутності 1, 2, 4 та 6 % MEA встановлено відсутність піку MEA на хроматограмах. Кількість МА в екстрактах знаходилась в межах 0.06–0.37 мас. % (рис. 3).

Для перевірки можливого впливу емульсії на екстракцію MEA у ті самі екстракти об'ємом 1 мл, в яких не було виявлено MEA і які мали контакт з емульсією, вводили 10, 20, 40 та 60 мкл MEA і масу введеного MEA вимірювали ваговим методом. Далі ці проби перемішували і залишали стояти

протягом двох годин, після чого аналізували методом ГРХ. Залежність між розрахованою концентрацією МЕА та площею піку МЕА для проб пара-ксилолу, як екстрагенту, що контактували з емульсією, добре узгоджується з калібруванням, яке одержано для штучних сумішей пара-ксилолу та МЕА (рис. 4).

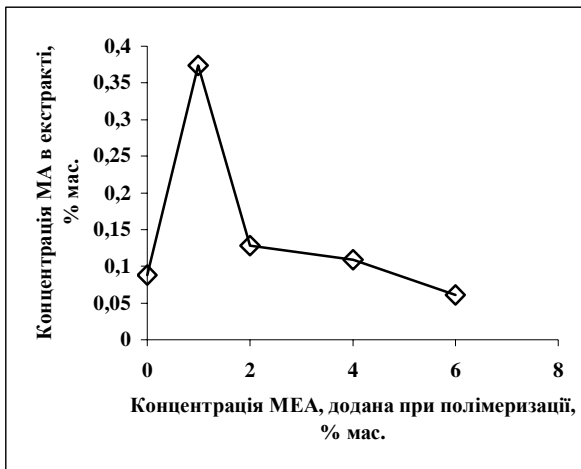


Рис. 3. Вміст МА в толуолі після екстракції з синтезованих акрилових дисперсій

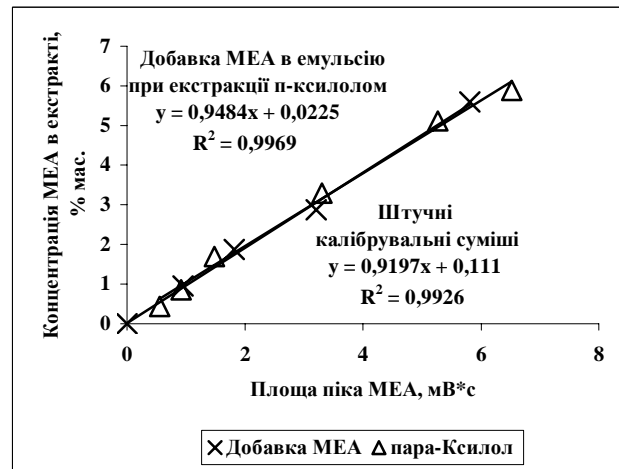


Рис. 4. Залежність між розрахованою концентрацією МЕА та площею піку МЕА для проб пара-ксилолу як екстрагенту, що контактували з емульсією, та зіставлення її з калібруванням за штучними сумішами пара-ксилолу та МЕА

На основі результатів дослідження екстрактів емульсій, одержаних при полімеризації МА в присутності 1–6 мас. % МЕА встановлено, що МЕА повністю вступає в кополімеризацію з МА, а кількість МА у дисперсіях становить 0,05–0,31 %. Одержані дані показують, що ступінь перетворення мономерів у полімер становить більше 99 %. Кількість МА у дисперсіях змінюється непропорційно до вмісту МЕА у вихідній мономерній суміші. Така залежність може бути викликана технологічними особливостями конкретних синтезів і не пов'язана з інгібуючою дією МЕА.

1. Chikanishi Kunio, Tsuruta Teiji. Reactivity of  $\alpha$ -alkylacrylic esters. I. Homopolymerization behaviours of Methyl  $\alpha$ -Alkylacrylates // Makromolek. Chem. – 1965. – Bd. 81. – S. 198–210. 2. Chikanishi Kunio, Tsuruta Teiji. Reactivity of  $\alpha$ -alkylacrylic esters. II. Copolymerization behaviours of Methyl  $\alpha$ -Alkylacrylates // Makromolek. Chem. – 1965. – 81. – S. 211–222. 3. Маршалок О.І., Волошинець В.А. Властивості блочних кополімерів метилметакрилату з метилметакрилатом // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2005. № 334. – С. 25–28. 4. Латекс поліметакрилатний "ЕМА-22" ТУ 40.207101-004-93 О. 5. Запорожець Т.Ю. Модифікація акрилових полімерів моно- та ди(мет)акрилатами 1,4-бутандіолу: Автореф. ...дис. канд. хім. наук. – Львів, 2005. 6. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии / Пер. с болг. В.М. Муллера; Под ред. В.Г. Березкина, К.И. Сакодынскогo. – М.: Мир, 1987. 7. Полюжин І.П., Смірнова О.Я., Рожков С.В., Ятчишин Й.Й. Визначення параметрів хроматографічного піку в середовищі пакету MathCAD // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2003. – № 488. – С. 50–56.