

УДК 678.13

Т.Ю. Запорожець, І.Б. Собечко, В.А. Волошинець, І.В. Семенюк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної та колоїдної хімії

ВЛАСТИВОСТІ ЕМУЛЬСІЙНИХ СПІВПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ МЕТИЛАКРИЛАТУ ТА МОНО- І ДИАКРИЛАТУ БУТАНДІОЛУ

© Запорожець Т.Ю., Собечко І.Б., Волошинець В.А., Семенюк І.В., 2000

Синтезовано дисперсії методом емульсійної полімеризації на основі метилакрилату і моно- та диакрилат бутандіолу для отримання структурованих полімерів. Встановлено залежності фізико-механічних та фізико-хімічних властивостей плівок від складу співполімеру та від наявності модифікаторів.

By the method of emulsion polymerization on the basis methylacrylate and mono- and dyacrylate butandiola synthesized dispersion for reception of structural polymers. The dependence physical- mechanical and chemical properties films from copolymer content and from presence of the modifier have been established.

Отримання структурованих полімерів з водних колоїдних систем є актуальним завданням науки і технології. Вирішення цієї проблеми включає в себе синтез тримірних макромолекул у полімерних частинках та міжфазне зшивання полімерів між частинками в процесі формування плівок [1, 2].

Було встановлено, що при етерифікації бутандіолу еквімолярною кількістю акрилової кислоти отримують суміш моно- та диакрилату бутандіолу (МБД та ДБД) 60:40. Цю суміш без додаткового розділення на індивідуальні компоненти використовували як модифікуючі мономери для отримання співполімерів з метилакрилатом (МА) методом емульсійної полімеризації. Вміст модифікуючих мономерів МБД+ДБД у вихідній мономерній суміші становив 1.25–10 % мас. Із збільшенням вмісту модифікуючих мономерів зменшується стабільність дисперсій і при концентраціях вищих, ніж 10 % мас. у вихідній мономерній суміші має місце коагуляція колоїдної системи по ходу полімеризації. Це викликано збільшенням кількості полярнішого мономеру - моноакрилату бутандіолу [3].

Співполімерні дисперсії синтезували дозуванням мономерних сумішей у водну фазу, яка містила емульгатор САФ 9–10 (6 % від маси мономерів) та ініціатор – персульфат амонію (0.8 % від маси мономерів). Співвідношення водна фаза: мономери 1,5:1. Синтез проводили при температурі 70 ± 1 °С із зворотним холодильником і при постійному помішуванні.

Дисперсії використовувались для отримання плівок методом поливання на скляну підложку. Формування плівок відбувалось при кімнатній температурі до постійної маси. Вивчали фізико-механічні та фізико-хімічні властивості плівок: міцність на розрив, еластичність, водопоглинання.

Міцність співполімерних плівок МА-МБД-ДБД зростає до 4 %-го вмісту фрагментів модифікуючих мономерів від 9,4 до 10,6 МПа, після чого зменшується (таблиця). Той самий параметр для плівок поліметилакрилату (ПМА), отриманих за аналогічною методикою,

становив у середньому 7,5 МПа. Еластичність плівок МА-МБД-ДБД найбільша до 2,5 % модифікуючого мономеру, після чого вона різко зменшується (рис.1). Підвищена міцність співполімерів пов'язана з розміщенням гідроксильних груп у процесі полімеризації на поверхні латексних частинок, за рахунок їх більшої спорідненості до водної фази, і це приводить до збільшення взаємодії між латексними частинками і до формування міцніших плівок.

Міцність співполімерних емульсійних плівок

№	Вміст МБД+ДБД, %	Плівки	Модифікуючі агенти	
			БСК	H ₂ O ₂ +FeSO ₄
1	1.25	9.39	9.26	7.55
2	2.5	10.0	4.4	11.65
3	3.75	10.64	5.33	7.48
4	5.0	6.72	6.47	6.48
5	6.25	5.76	6.56	-
6	10.0	5.59	7.52	5.11

Для структурування плівок при кімнатній температурі використовували бензолсульфокислоту (БСК) та окисно-відновну систему (H₂O₂+FeSO₄), оскільки ці речовини використовують для зшивання гідроксилвмісних полімерів [4, 5]. Співвідношення модифікуючих агентів до кількості фрагментів модифікуючих мономерів у співполімері – 1:1. Введення БСК в латекс неоднозначно впливає на фізико-механічні властивості (таблиця). Так, у процесі формування плівок з використанням БСК міцність плівок зменшувалась при вмісті модифікуючих мономерів (1,25–5 %), оскільки мали місце неоднорідності поверхні в отрима-

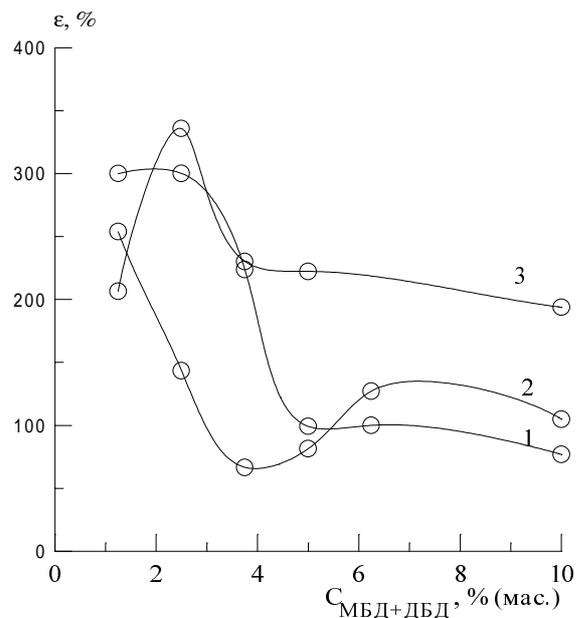


Рис. 1. Еластичність співполімерних емульсійних плівок:
1 – плівки; 2 – плівки з використанням БСК;
3 – плівки з використанням окисно-відновної системи

них плівках. При вмісті модифікуючого мономера 5–10 % плівки утримувались однорідними і їх міцність дорівнювала міцності чистих плівок або перевищувала їх. Еластичність плівок з БСК по усій області концентрацій була менша за еластичність чистих плівок (рис. 1).

Використання окисно-відновної системи позитивно впливає на фізико-механічні властивості співполімерних плівок по усій області концентрацій. Ефективність дії цієї системи максимальна при 2,5 % вмісті модифікуючих мономерів (таблиця, рис.1). Очевидно, доступність ОН груп, для їх взаємодії з модифікуючими агентами є в цьому випадку вирішальним фактором.

Водопоглинання співполімерних плівок з вмістом мономерів 6,25 % мас. досягає рівноважного стану за 24 год, а з вмістом 10 % мас. модифікуючих мономерів максимальне водопоглинання спостерігається за 2 год. Аналіз залежності водопоглинання від складу за 24 год експозиції вказує на максимальне водопоглинання співполімерних плівок з вмістом модифікуючих фрагментів 2,5 % мас. Подальше збільшення фрагментів модифікуючих мономерів призводить до зменшення водопоглинання до 20 %. Це пов'язано зі структуруванням полімеру за рахунок введення в його склад діакрилатних фрагментів, а також ущільненого розміщення гідроксильних груп на поверхні латексних частинок і у зв'язку з цим – просторовими ускладненнями гідратації.

Введення БСК в таку композицію зменшує водопоглинання співполімеру в області концентрацій 1–5 %, 6–10 % мас. фрагментів модифікуючих мономерів. При концентрації мономерних фрагментів більше 6 % вплив БСК не є значним. Використання комплексу $H_2O_2+FeSO_4$ в області концентрацій до 2,5 % малоефективне, а при вмісті модифікуючих мономерів більше 2,5 % водопоглинання збільшується (рис. 2).

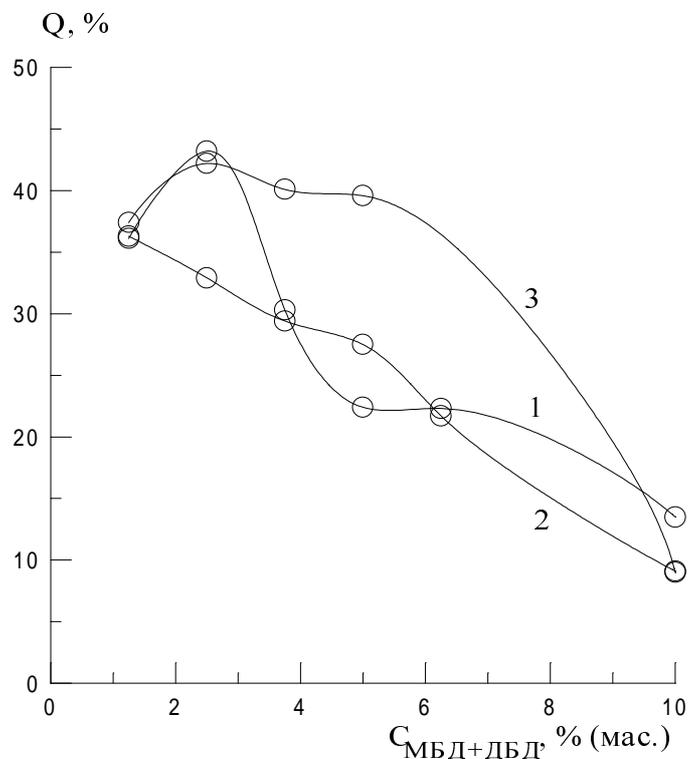


Рис. 2. Водопоглинання співполімерних емульсійних плівок за 24 год:
 1 – чисті плівки; 2 – плівки з використанням БСК;
 3 – плівки з використанням окисно-відновної системи

Отримані дані свідчать про те, що відсутність просторових ускладнень при взаємодії структуруючих агентів з гідроксильними групами співполімеру є вирішальним фактором ефективності їх дії.

1. Патент України 145444 А. Спосіб одержання покритть та плівок. Промислова власність. 1997. № 2. 2 с. 2. Glatz - Reichenbanh Joachim *Macromolecules*. 1994. 27, № 6. С.1338–1343. 3. Елисеєва В.И. *Полимерные дисперсии*. М., 1980. 4. Фрейдин А.С. *Полимерные водные клеи*. М., 1985. 5. Розенберг М.Э. *Полимеры на основе винилацетата*. Л., 1983.

УДК 541.144.8:533.72:667.2

І.М. Смоленський

Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу,
кафедра екології

МЕХАНІЗМ ЗАХИСНОЇ ДІЇ АРИЛОКСАМІДНИХ СТРУКТУР ПРИ УФ-ДЕГРАДАЦІЇ ПОЛІАМІДІВ

© Смоленський І.М., 2000

На основі дослідження кінетичних закономірностей фотоокислювальної деградації аліфатичних поліамідів у присутності арилоксамідних структур при довгохвильовому опроміненні виявлено специфічний для них біполярно-йонний механізм дезактивації електронно-збуджених станів, що зумовлює переважно додатковий захисний ефект ($\gamma_n = 1,4 - 2,3$) надекранування в кінетичній області фотодеструкції.

On research base of kinetic conformities to natural laws of photooxidation degradation of alifatic of polyamides in of presence arylioksiamid structures attached to twoliers irradiation, who is restal to bipolar-ionic decontamination mechanism specific for them of electronically-excited states, that foreordains an overwhelmingly additional protective effect ($\gamma_n = 1,4 - 2,3$) superscreen in kinetic domain photodestruction.

При вивченні УФ-деградації аліфатичних поліамідів (ПА-548, ПА-6) необхідно розрізняти спектр дії УФ-радіації: короткохвильового і довгохвильового опромінення відповідно, яке поглинається та не поглинається хромофорними (амідними) групами полімерів. При цьому дія довгохвильового світла з $\lambda \geq 365$ нм має особливий інтерес, бо вона викликає переважно фотоокислювальну деградацію (ФОД) поліамідів в умовах максимально наближених до природного старіння. Описані раніше [1] кінетичні закономірності ФОД ПА-6 та ПА-548 під дією світла з довжиною хвилі 365–436 нм показали, що швидкості поглинання кисню і розривів макромолекул у цьому режимі та під дією природного сонячного випромінювання, виявилися співрозмірними. Це дало змогу зробити припущення, що домінуючий в обох випадках механізм фотоокислення є загальним, а одержані кінетичні закономірності створюють передумови для визначення суті механізму ФОД в ПА. Основна закономірність кінетики окислення ПА при довгохвильовому УФ-опроміненні