

УДК 541.64:539.2

В.О. Віленський, В.О. Овсянкіна, Г.Є. Глієва

ВПЛИВ РОЗЧИННИКА ТА МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ І ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЗИТІВ ПОЛІУРЕТАН—ПОЛІСАХАРИД

Встановлено, що існування водневих зв'язків між несумісними полярними полімерами перешкоджає кристалізації полісахариду в поліуретановій матриці. Домінуюча кристалічна структура поліуретану під впливом розчинника набуває топологічного характеру. Рентгенографічними дослідженнями встановлено орієнтаційний вплив зовнішнього магнітного поля: індивідуальна здатність полімерів до кристалізації нівелюється і процес формування спільної структури композитів набуває адитивного характеру.

Попередні дослідження модифікації похідних целюлози толуїлендіізоціанатами показали [1—3], що реакції поліпрієднання між похідними целюлози та діізоціанатами протікають при відносно низьких температурах 333—353 К, а варіювання будови похідної целюлози і температури синтезу дозволяє одержати композити, відмінні за молекулярними масами і розчинністю. Заміна діізоціанату на макродіізоціанати на основі толуїлендіізоціанату та олігоефірів простої або складної будови у реакціях поліпрієднання з етиловим ефіром целюлози показала [2], що аліфатичний уретановмісний фрагмент ініціює процеси кристалізації за механізмом структурної пластифікації кристалічної фази целюлози.

У цьому зв'язку необхідно було вивчити відмінності у структуроутворенні і теплофізичних властивостях композитів на основі поліуретану та ефіру целюлози, одержаних із спільного розчинника [4]. Дослідження сумішей поліуретану на основі олігоокситетраметиленгліколю ($M=1$ кг/моль) та ацетобутирату целюлози (АБЦ) виявили існування екстремальних залежностей гетерогенності структури і питомої теплоємності зразків в області малих концентрацій АБЦ. Ці результати було пояснено в рамках моделі взаємодії клубків макроланцюгів цих полярних полімерів. Згідно з цією моделлю клубки макромолекул, що формуються у помірно концентрованих (до 10 % мас.) розчинах, при їх суміщенні вступають у специфічні взаємодії і утворюють асоціати, центрами яких є кулясті структури АБЦ. Зростання частки АБЦ у композиті приводить до асоціативних процесів фази АБЦ під впливом мікрофазового розділення полімерів внаслідок їх структурної не-

сумісності. Дослідження [5, 6] показали, що в області 10—15 % мас. АБЦ міститься перколяційний поріг, за яким целюлозна фаза починає формувати власні кластери; цей стан відбивається на структурі і теплофізичних властивостях композитів.

Заміна у складі композитів аморфного поліуретану на поліуретан, здатний до кристалізації, викликана необхідністю дослідити закономірності зміни кристалічних фаз обох компонентів при різних співвідношеннях. Вихідні полімери — поліуретан (ПУ) з $M=40$ кг/моль виробництва Казанського заводу синтетичного каучуку на основі олігобутиленглікольадипінату ($M=2$ кг/моль) і ацетобутират целюлози (АБЦ) з $M=75$ кг/моль зі ступенем заміщення 51 % (0.13 мас. ч. ацетатної і 0.38 мас. ч. бутирольної складових) виробництва фірми Aldrich. Зразки композитів отримували за методикою, описаною в роботі [4].

Питому теплоємність вихідних полімерів та композитів (C_p) в температурному інтервалі 293—500 К досліджували методом диференційної скануючої калориметрії; зразок масою 0.1 г нагрівали із швидкістю 2.1 град/хв в калориметрі, описаному в роботі [7].

Кристалічну структуру вивчали методом розсіювання рентгенівських променів під великими кутами на установці ДРОН-4-07 (CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр, криві розсіювання нормували на коефіцієнт послаблення та величину розсіюючого об'єму зразка).

Мікрогетерогенну структуру сумішей досліджували за допомогою малокутової рентгенівської камери КРМ-1 у CuK_α -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром із застосуванням щільної колімації первинного рентгенівського

променя за методом Краткі з виконанням умов його нескінченної висоти [8, 9]. Експериментальні значення інтенсивності коригували на величину фактора послаблення інтенсивності первинного рентгенівського променя та розсіюючого об'єму зразка полімерної суміші. Процедуру внесення колімаційної поправки виконували за методом Шмідта [10].

Як джерело постійного магнітного поля (ПМП) використали електромагніт з діаметром полюсів 0.12 м, відстань між якими 0.035 м, напруженість поля змінювали в інтервалі $(2-10) \cdot 10^5$ А/м. Вплив ПМП на структуру композитів здійснювали в умовах підвищеної кінетичної рухливості фрагментів їхніх макроланцюгів, яку попередньо забезпечували двома шляхами: досліджувані зразки композитів насичували ДМФА протягом 24 год (у розрахунку на 50 % мас. сухого залишку); зразки нагрівали до 383 К, тобто вище температурного переходу склування жорстких блоків поліуретанового компонента (343 К).

У першому випадку насичений ДМФА зразок на мідному плоскому нагрівачі розміщували між полюсами електромагніта (площина зразка перпендикулярна площині полюсів) на 1 год при 298 К; потім, не знімаючи ПМП, вмикали нагрівач і при 333 К протягом 3 год видаляли розчинник (до вихідної маси зразка).

У другому випадку зразок, розміщений на мідному плоскому нагрівачі між полюсами електромагніта, попередньо нагрівали до 383 К, а потім піддавали дії ПМП протягом 1 год, після чого, не знімаючи поля, поступово охолоджували протягом такого ж часу до 298 К.

На рис. 1, а наведено ширококутові дифрактограми вихідних полімерів та їхніх композитів, з аналізу яких випливає, що ПУ (крива 1) та АБЦ (крива 9) є аморфно-кристалічними полімерами. Поліуретан характеризується максимумами розсіювання при кутах $2\theta_{111}=18.4^\circ$, $2\theta_{113}=21.4^\circ$ і $2\theta_{021}=24.2^\circ$. Ацетобутират целюлози має менш виразні максимуми: чітко розділяються максимуми при кутах розсіювання $2\theta=7^\circ$, $2\theta=20.4^\circ$ і $2\theta=25.8^\circ$ [11].

Оскільки обидва полімери полярні, то цілком прогнозованим є результат, що із збільшенням концентрації АБЦ у складі композиту здатність ПУ до кристалізації послаблюється. Цьому сприяє як формування спільної системи водневих

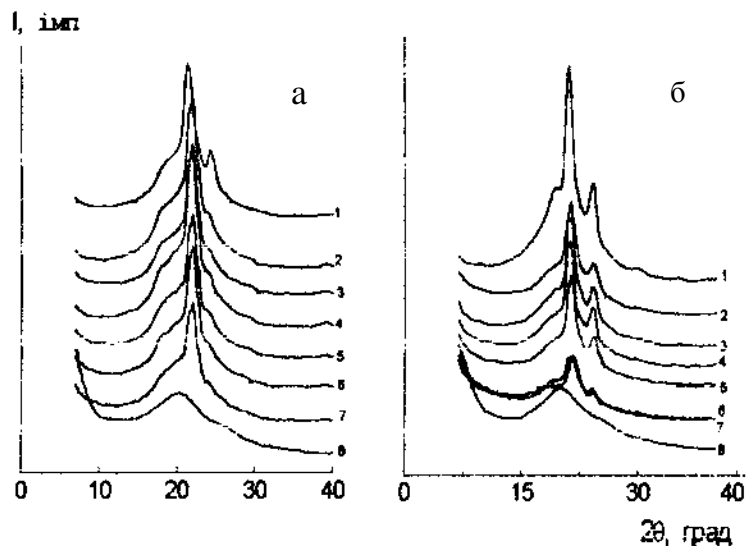


Рис. 1. Ширококутові дифрактограми вихідних (а) та підданих дії постійного магнітного поля (б) зразків: 1 — ПУ; 2 — ПУ+1 % АБЦ; 3 — ПУ+2 % АБЦ; 4 — ПУ+5 % АБЦ; 5 — ПУ+10 % АБЦ; 6 — ПУ+15 % АБЦ; 7 — ПУ+25 % АБЦ; 8 — АБЦ.

зв'язків, так і обмеження здатності до кристалізації, які виникають при взаємодії ПУ з АБЦ згідно з моделлю, запропонованою у роботах [5, 6]. За цією моделлю, клубки АБЦ сорбують на своїй поверхні клубки ПУ і обмежують їхню рухливість. Справді, як видно з порівняння дифрактограм ПУ (крива 1) та композиту, що містить 1 % мас. АБЦ (крива 3), в кутових положеннях головних максимумів ($2\theta_{111}=18.4^\circ$, $2\theta_{113}=21.4^\circ$ і $2\theta_{021}=24.2^\circ$) відбулися помітні зміни.

Аналіз дифрактограм композитів, систематизований у табл. 1, дозволяє зробити певні виснов-

Т а б л и ц я 1

Вплив концентрації АБЦ у композитах на зміну кутового положення основних рефлексів ПУ

Склад зразків	Кутові положення рефлексів, град.		
	$2\theta_{111}$	$2\theta_{113}$	$2\theta_{021}$
ПУ	18.4	21.4	24.2
ПУ+0.5 % АБЦ	17.8	22.0	23.8
ПУ+1 % АБЦ	17.7	22.0	23.8
ПУ+2 % АБЦ	18.0	22.0	24.2
ПУ+5 % АБЦ	18.4	22.0	24.0
ПУ+10 % АБЦ	18.0	22.0	24.0
ПУ+15 % АБЦ	18.2	22.0	23.6
АБЦ	7.0	20.4	25.8

ки про поведінку ПУ при взаємодії з АБЦ. З аналізу даних таблиці видно, що кристалічна площина, відбита у рефлексі d_{113} , нечутлива до зміни концентрації целюлози в композиті, тобто групи, що її формують, не беруть участі у взаємодії з АБЦ. Навпаки, групи атомів, що формують кристалічні площини з d_{111} і d_{021} , активно взаємодіють з целюлозою, про що свідчить зміна не лише кутового положення, але й здатності до відбивання (рис. 1, табл. 1).

Цілком природно було очікувати, що зміни кутового положення та інтенсивності основних максимумів ПУ впливатимуть на ступінь кристалічності ($X_{кр}$) та розміри кристалітів (L) полімеру. Ступінь кристалічності композитів оцінювали за формулою Метьюза [9]:

$$X_{кр} = Q_{кр}/(Q_{кр} + Q_{амф}),$$

де $Q_{кр}$ і $Q_{амф}$ — відповідно площі дифракційних максимумів, що характеризують кристалічну та аморфну складові полімера.

На рис. 2, а наведено напівлогарифмічну залежність ступеня кристалічності від концентрації АБЦ у композиті; видно, що величина $X_{кр}$ не є лінійною функцією складу композита і відзначається наявністю двох максимумів при 2 та 15 % АБЦ. Природу максимумів можна пояснити тим, що при малих концентраціях АБЦ її кристаліти виступають як центри епітаксiального росту кристалітів ПУ і з цим пов'язана зміна величин міжплощинних відстаней, яким відповідають основні дифракційні максимуми (табл. 1). Однак зі збіль-

шенням концентрації АБЦ розвивається процес мікрофазового розшарування полімерів, при цьому вплив епітаксiального чинника послаблюється. Максимум на кривій при 15 %-му вмісті АБЦ у композиті зумовлений інтегральним зростанням $X_{кр}$ як за рахунок кристалітів ПУ, так і кристалітів АБЦ, кількість яких збільшується внаслідок пластифікуючої дії олігоферної складової поліуретану на процес кристалізації похідної целюлози, як це було показано раніше в роботі [2].

Вплив концентрації АБЦ на розміри кристалітів ПУ в композитах оцінювали за рівнянням Шеррера [12]:

$$L = 0.9\lambda/\beta \cdot \cos\theta,$$

де 0.9 — коефіцієнт форми кристаліту, λ — довжина хвилі характеристичного випромінювання ($\lambda_{CuK\alpha} = 0.154$ нм), β — кутова напівширина дифракційного максимуму, 2θ — кутове положення максимуму, який застосовано для обрахунків L . Результати обрахунків поздовжніх розмірів кристалітів як функції логарифму концентрації АБЦ наведено на рис. 2, б. З рисунка видно поступове зменшення розмірів кристалітів залежно від $\log(C_{АБЦ})$ і різке зменшення при концентрації 15 % мас., що нами пов'язується з досягненням порогу перколяції фазою АБЦ у композиті.

Складні залежності зміни параметрів кристалічної структури гнучких блоків ПУ в сумішах із різним вмістом АБЦ вимагали дослідження температурної залежності теплоємності (C_p) та ентальпії топлення ($\Delta H_{ТЛ}$) композицій. На рис. 3, а наведено термограми вихідних полімерів та їх композитів. Наявність на всіх кривих ендотермічних максимумів фазових переходів підтверджує частково кристалічний склад полімерів та композитів. Відомо, що вихідні ПУ та АБЦ відрізняються теплоємністю у всьому дослідженому температурному інтервалі. Тому відсутність адитивної закономірності у зміні питомої теплоємності композитів, а також інтенсивності фазового переходу в матричному поліуретані, вказує на те, що структура композитів має топологічний характер. І хоча загалом фазовий склад композитів залишається сталим, такі характеристики їх як C_p (рис. 3, а), $\Delta H_{ТЛ}$ кристалічної фази та її температура топлення $T_{ТЛ}$ показують нелінійні зміни

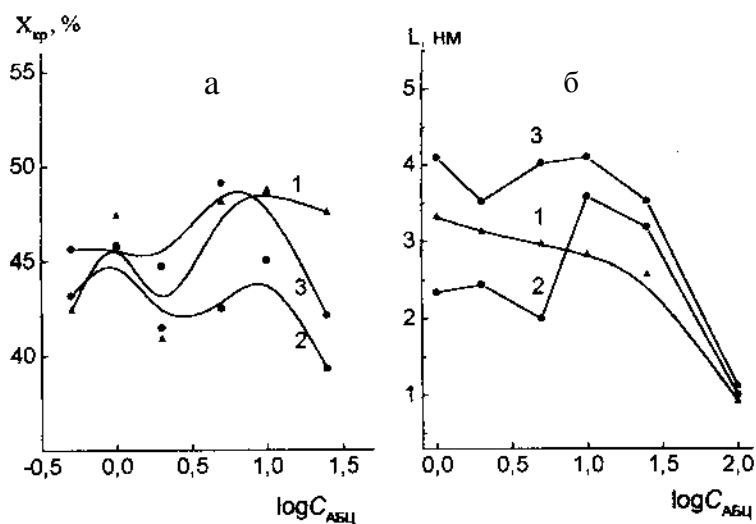


Рис. 2. Логарифмічна залежність ступеня кристалічності (а) та поздовжніх розмірів кристалітів (б) від концентрації ацетобутирату целюлози: 1 — вихідний зразок; 2 — зразок, підданий дії розчинника; 3 — зразок, підданий дії постійного магнітного поля.

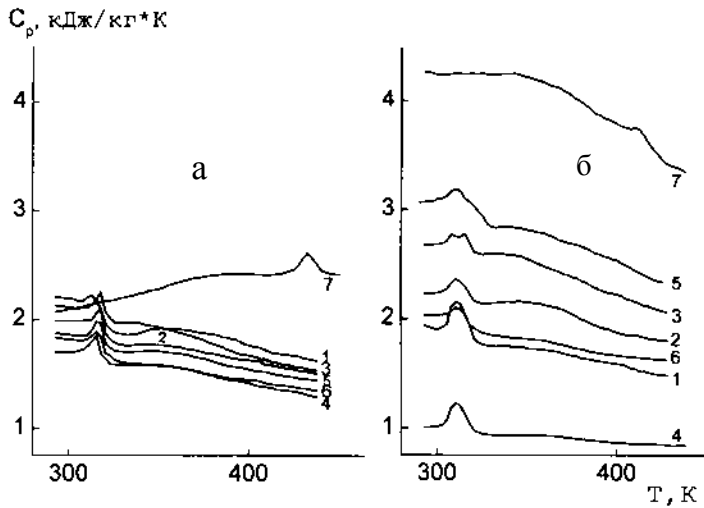


Рис. 3. Питома теплоємність вихідних (а) та підданих дії постійного магнітного поля (б) зразків: 1 — ПУ; 2 — ПУ+1 % АБЦ; 3 — ПУ+2 % АБЦ; 4 — ПУ+5 % АБЦ; 5 — ПУ+10 % АБЦ; 6 — ПУ+15 % АБЦ; 7 — АБЦ.

(рис. 4, а,б), чим підтверджують топологічний характер структури композитів.

Раніше [13, 14] нами було показано, що постійне магнітне поле (ПМП) є ефективним інструментом зміни структури та властивостей полярних полімерів, у зв'язку з чим важливо було використати його як зовнішній чинник впливу на структуру композитів. Обрахунки ступеня кристалічності $X_{кр}$ композиту залежно від напруженості ПМП $(0-10) \cdot 10^5$ А/м показали, що максимум

$X_{кр}=46\%$ припадає на значення $H=2 \cdot 10^5$ А/м, тому надалі для модифікації структури композиту було обрано ПМП саме такої напруженості.

На рис. 1, б наведені результати дослідження впливу ПМП на кристалічну структуру ПУ, АБЦ та їх композитів, а на кривих 2,3 рис. 2, а,б — результати аналітичної обробки дифрактограм для встановлення концентраційних залежностей $X_{кр}$ і L для набухлих і підданих дії ПМП зразків. З аналізу рисунків можна зробити певні висновки про вплив ПМП на орієнтаційні процеси в композитах. З будови складових композитів видно, що за кількістю полярних груп ПУ перевищує АБЦ, при цьому сегментальна будова поліуретану визначає також більшу рухливість його макроланцюгів, тому зміна інтенсивності рефлексів d_{113} і d_{021} свідчить про те, що це є наслідки просторової зміни фрагментів макроланцюгів

ПУ. Порівняння рис. 1, а і 1, б показує, що інтенсивність рефлексу d_{113} під впливом ПМП зростає, але оскільки це зростання менше порівняно з інтенсивністю d_{021} , то є підстави стверджувати, що через площину (113) проходить вісь обертання кристалітів ПУ. Слід також звернути увагу на те, що реальні композити, структуру яких сформовано в магнітному полі, мають більшу величину коефіцієнта упакування макроланцюгів у кристалітах, ніж можна було очікувати з адитивного внеску композитів, що містять 10 і 0.5 % мас. АБЦ (рис. 1, б, криві 4,8).

У свою чергу з аналізу рис. 2 випливає, що набухання сприяє розмотуванню ланцюгів ПУ, внаслідок чого створюються умови для вторинної кристалізації та збільшення поздовжніх розмірів L кристалітів, причому збільшення логічно супроводжується зменшенням частки кристалічної фази $X_{кр}$ поліуретанів.

Твердження, висловлене на підставі калориметричних досліджень (рис. 3, а) про топологічний характер структури композитів, коли структура формується в умовах вільної взаємодії клубків гнучколанцюгового ПУ та жорстколанцюгового АБЦ, знаходить своє підтвердження у зміні C_p зразка при дії ПМП (рис. 3, б).

Насамперед слід звернути увагу на те, що кристалічність ПУ зросла

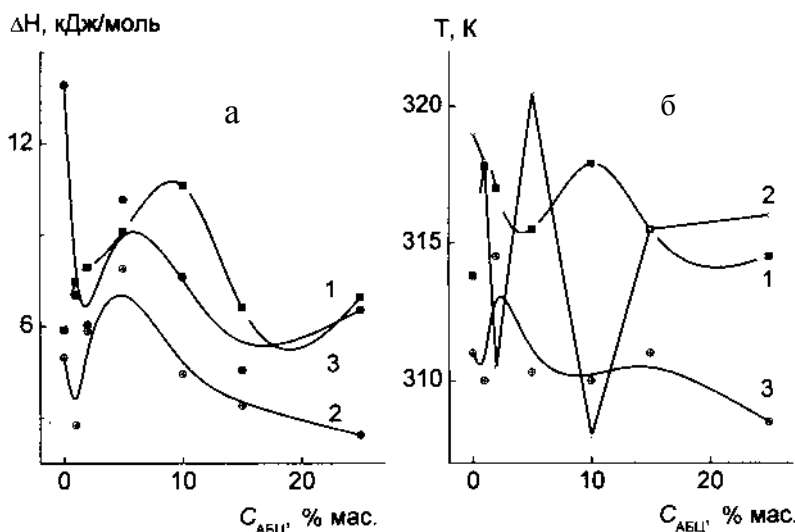


Рис. 4. Залежність від концентрації ацетобутирату целюлози ентальпії (а) та максимальної температури топлення (б): 1 — вихідний зразок; 2 — зразок, підданий дії розчинника; 3 — зразок, підданий дії постійного магнітного поля.

під впливом ПМП. Водночас збільшення теплоємності АБЦ у всьому досліджуваному температурному інтервалі, а також практично повне зникнення кристалічної фази у полімері свідчать про те, що під впливом магнітного поля в АБЦ виникла така орієнтація макроланцюгів, яка перешкоджає їхньому укладанню в ламелі. З іншого боку, в області малих концентрацій АБЦ у композитах (1—2 % мас.), коли мікрофазового розшарування ще не відбувається, під впливом ПМП формується теплоємність композитів, близька до адитивного внеску складових.

Розвиток перколяційних структур та формування кластерів із компонентів визначає нестійкість сумарної теплоємності композиту і навіть створення термодинамічних умов для вияву поліморфізму в олігобутиленгліколядипінаті — гнучкій складовій поліуретану.

Зв'язок між складом композитів та формою і періодом утворюваних надмолекулярних структур можна розрахувати з аналізу функції розподілу електронної густини за відстанями. Вище було зазначено, що в роботах [5, 6] нами була запропонована модель, згідно з якою клубки макромолекул АБЦ, сформовані в помірно концентрованих розчинах, утворюють комплекси з клубками макромолекул сегментованих поліуретанів. Зі збільшенням концентрації похідної целюлози в композиті відбувається зіткнення клубків макромолекул обох полімерів, їхнє подрібнювання і взаємне поглинання (злиття) у кластери.

У табл. 2 наведено результати аналізу одновимірних функцій кореляції та отриманих на їх основі функцій розподілу електронної густини за відстанями, які свідчать, що елементи гетерогенної структури як вихідних полімерів, так і композитів відзначаються власною неоднорідністю. Наші обрахунки розмірів клубків ПУ показують, що їхній діаметр дорівнює ~2.8 нм, а для жорстколанцюгового полімеру АБЦ він становить ~9.0 нм; істотніша різниця є у розмірах великого діаметра неоднорідного циліндра, ніж це впливає з даних малокутового розсіювання. Імовірно, до цього приводять різні обрахунки з точки зору термодинамічних посилянь чи фізичної інтерпретації функції кореляції. Однак головне полягає в тому, що структура композитів — це асоційовані клубки, пов'язані водневими зв'язками, і ці асоціати зберігаються навіть тоді, коли система розпадається на кластери.

Т а б л и ц я 2

Параметри структурної морфології композитів на основі ПУ і АБЦ

Склад зразка	Міждоменна відстань d_{ID} , нм	Форма структурного утворення	l^*	d_1^*	d_2^*
			нм		
ПУ	10.6	Неоднорідний циліндр	16.0	3.0	9.3
ПУ+1 % АБЦ	10.3	”	17.8	3.6	11.0
ПУ+2 % АБЦ	10.4	”	18.8	3.0	12.6
ПУ+5 % АБЦ	10.3	Еліпсоїд	18.4	2.1	2.5
ПУ+10 % АБЦ	9.6	Неоднорідний циліндр	19.5	3.4	14.0
ПУ+15 % АБЦ	9.7	”	23.2	3.2	10.3
ПУ+25 % АБЦ	10.0	”	10.4	2.9	10.4
АБЦ	**	Куляста ***			

* l — висота, d_1 та d_2 — діаметри основ неоднорідного циліндра; ** на малокутовій дифрактограмі відсутній максимум для оцінки міждоменної відстані; *** радіус 11.3 нм.

Таким чином, в результаті проведених досліджень композитів на основі поліуретану та ацетобутирату целюлози, здатних до кристалізації, було показано, що ці полімери несумісні. Утворення водневих зв'язків між ними приводить до появи центрів кристалізації ПУ за епітаксіальним механізмом, внаслідок чого частка кристалічної фази зростає. Водночас існування численних центрів кристалізації перешкоджає росту кристалітів, розміри яких симбатно зменшуються зі збільшенням вмісту АБЦ. Калориметричні дослідження композитів на основі полімерів із суттєво різною теплоємністю показали, що їхня структура має топологічний характер. Це виявляється в тому, що їхні властивості не підлягають принципу адитивності внесків компонентів у загальну величину питомої теплоємності композитів. Причина цього полягає у зіткненні двох кристалізаційних процесів у несумісних полімерах, охоплених системою водневих зв'язків.

Формування структури сумішей полімерів у постійних магнітних полях, за даними рентгеновського аналізу, свідчить про те, що процеси кристалізації та укладання макроланцюгів супроводжуються обертанням кристалітів навколо площини d_{113} , що підтверджується змінами інтенсивності рефлексів з d_{021} і d_{111} . Слід відзначити, що орієнтаційні ефекти ланцюгів поліуретану та ацетобутирату целюлози, спричинені дією магнітного поля, нівелюють індивідуальну здатність поліме-

рів до кристалізації і процес формування спільної структури композитів набуває адитивного характеру. Це уможливує створення полімерних матеріалів з прогнозованою структурою та комплексом властивостей.

РЕЗЮМЕ. Установлено, що існування водородних зв'язів між несовместимими полярними полімерами перешкоджає кристалізації полісахаридів в поліуретановій матриці. Домінуюча кристаллічна структура поліуретану під дією розчинника набуває топологічний характер. Рентгенографічними дослідженнями встановлено орієнтаційне впливання зовнішнього магнітного поля: індивідуальна здатність полімерів до кристалізації зникає і процес формування загальної структури композитів набуває адитивний характер.

SUMMARY. It was established, that existence of hydrogen connection between polar incompatible polymers impedes to crystallization of polysaccharide in polyurethane matrix. Dominating crystalline structure of the polyurethane takes on topologic character under action of solvent. The orientation influence of external magnetic field is found by X-ray scattering. Under action of magnetic field individual ability of the polymers to crystallization disappears and process of formation of total composite structure takes on additive character.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 05.02.2004

УДК 542,952,6:547,391:1-31

В.І. Мельниченко, К.І. Манько, О.П. Бовкуненко

КІНЕТИКА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ФТОРАЛКІЛМЕТАКРИЛАТІВ З МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ НА ПОЧАТКОВИХ СТАДІЯХ

Досліджено кінетику радикальної кополімеризації 1,1,3-тригідроперфторпропілметакрилату, 1,1,5-тригідроперфторамілметакрилату з метилметакрилатом на початкових стадіях. Встановлено залежність швидкості ініціювання, кополімеризації від початкового складу мономерної суміші. Визначено значення співвідношення констант швидкості реакцій росту і обриву ланцюга для даних систем в температурному інтервалі 328—348 К.

Поліфторалкіл(мет)акрилати та їх кополімери використовуються в оптиці, оптоелектроніці, а також як матеріали медичного призначення [1], тому що мають низькі показники заломлення світла, високу термічну та хімічну стійкість. Однак деякі з гомополімерів характеризуються низькою механічною стійкістю, плинністю на холоді,

1. *Віленський В.А., Гончаренко Л.А., Глієва Г.Е.* // Пластмассы. -2001. -№ 8. -С. 30—35.
2. *Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Гончаренко Л.А., Глієва Г.С.* // Доп. НАН України. -2001. -№ 8. -С. 123—126.
3. *Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Глієва Г.С.* // Там же. -2000. -№ 11. -С. 189—192.
4. *Овсянкіна В.О., Віленський В.О., Керча Ю.Ю.* // Там же. -2003. -№ 6. -С. 147—151.
5. *Віленський В.О., Овсянкіна В.О.* // Вісн. Київ. ун-ту. -2003. -№ 2. -С. 335—346.
6. *Овсянкіна В.О., Віленський В.О., Купорєв Б.О.* // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. -2003. -№ 9.
7. *Годовський Ю.К.* Теплофізические методы исследования полимеров. -М.: Химия, 1976.
8. *Vonk C.C., Kortleve G.* // Kolloid Z.Z. Polymere. -1967. -220, № 1. -S. 19—24.
9. *Mathews J.L., Peiser H.S., Richards R.B.* // Acta crystallogr. -1949. -2, № 1. -P. 85—90.
10. *Schmidt P.W., Hight R.J.* // J. Appl. Cryst. -1960. -13, № 1. -P. 480—483.
11. *Yong Yang.* Cellulose butyrate. In Polymer Data Handbook / Ed. by James E. Mark. -New York: Oxford University Press, 1999. -P. 57.
12. *Гиньє А.* Рентгенография кристаллов. Теория и практика. -М.: Гизфизматлит, 1961.
13. *Віленський В.О.* // Доп. НАН України. -1996. -№ 12. -С. 142—147.
14. *Віленський В.О.* // Укр. хім. журн. -1997. -63, № 9. -С. 52—60.

значною гідрофобністю, тому їхні властивості покращують шляхом кополімеризації з вініловими мономерами. Так, в роботі [2] описана кінетика гомополімеризації ряду фторалкілметакрилатів до глибоких стадій конверсії мономера. Декілька робіт присвячені вивченню кінетики кополімеризації 1,1,3-тригідроперфторпропілметакрилату

© В.І. Мельниченко, К.І. Манько, О.П. Бовкуненко, 2006