

УДК 541.64:678.744

Вплив природи та кількості децил(мет)акрилату в кополімерах з метилакрилатом на властивості водних дисперсій і полімерів

В.А. Волошинець, Т.П. Коваленко

Національний університет “Львівська політехніка”
12, вул. С. Бандери, Львів, 79013, Україна

Вивчено кінетику емульсійної гомополімеризації метилакрилату та кополімеризації метилакрилату з децил(мет)акрилатом. Синтезовано кополімерні дисперсії метилакрилату з децил(мет)акрилатом з вмістом останнього до 25 % мас. Досліджено вплив природи та кількості децил(мет)акрилату у кополімерах на властивості водних дисперсій і кополімерів, отриманих з них.

Серед широкого кола лінійних полімерів особливе місце посідають полімери, макромолекули яких мають “гребнеподібну” будову та містять довгі бокові *n*-аліфатичні розгалуження в кожній мономерній ланці. Формально такі полімери повинні бути віднесені до класу лінійних полімерів (оскільки довжина бокових розгалужень менша довжини основного ланцюга), тим не менше ряд специфічних властивостей змушує розглядати гребнеподібні полімери як особливий тип розгалужених полімерних сполук, які істотно відрізняються своєю поведінкою від полімерів лінійної будови. Зацікавлення в дослідженні таких полімерів [1–4] зумовлене рядом причин.

По-перше, вивчення структури полімерів такої будови цікаве з точки зору розуміння процесів структуроутворення полімерів. Оскільки в будові гребнеподібних макромолекул закладені певні елементи впорядкованості, які пов’язані з наявністю двох типів структурних одиниць – основного ланцюга (міжмолекулярні взаємодії) та довжини бокових розгалужень (внутрішньомолекулярні взаємодії).

По-друге, гребнеподібні макромолекули можна розглядати як молекули низькомолекулярних довголанцюгових сполук (парафінів), де основний ланцюг виступає як структурно-хімічне зв’язуюче.

Особливий інтерес представляють ці сполуки з точки зору особливостей конформаційної будови, де вандер-вальсові сили взаємодій довгих алкільних

замісників можуть виконувати таку ж роль, як і водневі зв’язки в природних і синтетичних поліпептидах, стабілізуючи внутрішньомолекулярну структуру [5].

Вказані особливості між- і внутрішньомолекулярних взаємодій гребнеподібних полімерів зумовлюють їх практичне застосування в нафтопродуктах [6, 7]. У той же час вони можуть використовуватися для модифікування макромолекул у водних дисперсіях.

Як правило, акрилові дисперсії на основі базових мономерів модифікують функціональними мономерами, що містять ті чи інші групи – карбоксильні [8–10], амідні [11, 12] і спиртові [13]. Модифікуючі комомери впливають на характер внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій як у полімерних частинках, так і у плівках і композиціях. Застосування довголанцюгових мономерів дасть змогу створити нові стабілізуючі зв’язки в макромолекулах у дисперсії, фізичною природою яких є дисперсійні взаємодії між спиртовими замісниками таких мономерів.

У зв’язку з цим у роботі було поставлено завдання – синтезувати дисперсії метилакрилату з децил(мет)акрилатами, дослідити вплив довголанцюгових мономерів на кінетику емульсійної полімеризації з метилакрилатом, властивості дисперсій, плівок і розчинів полімерів.

Для досліджень синтезували децилакрилат (ДАК) [14], децилметакрилат (ДМАК) [15] і перегонкою за атмосферного тиску очищали метилакрилат (МА).

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 |

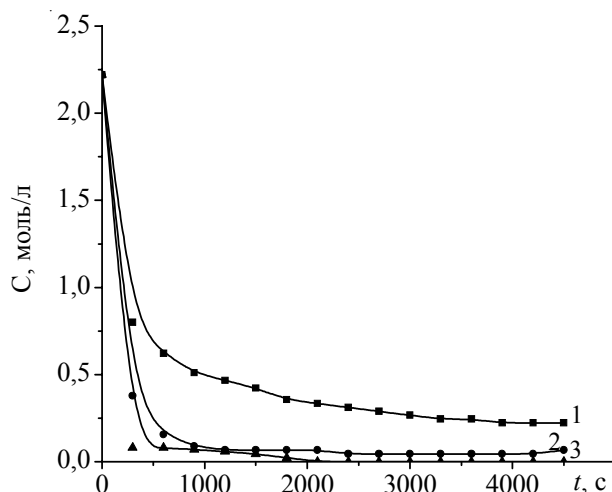


Рис. 1. Кінетика емульсійної гомополімеризації МА за вмісту ініціатора в системі: 0,02 – 1; 0,06 – 2; і 0,10 % мас. – 3

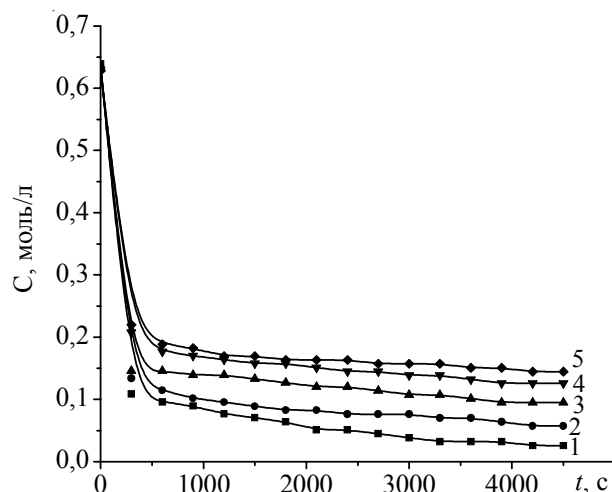


Рис. 2. Кінетика емульсійної кополімеризації МА за вмісту ДАК в мономерній суміші: 5 – 1; 10 – 2; 15 – 3; 20 – 4 і 25 % мас. – 5

Інші речовини використовували марки “ч” (табл. 1).

Синтетичній частині передувало кінетичне дослідження гомополімеризації ДМАК і кополімеризації ДМАК з МА в емульсії. Для стабілізації використовували змішаний емульгатор сульфований неонол 9-10 (САФ 9-10) (4 % мас. по відношенню до мономерів) та ініціатор персульфат амонію (ПСА). Кількість ініціатора підбирали таким чином, щоб отримати кінетичну криву емульсійної полімеризації МА до повного перетворення мономеру у полімер.

Кінетичні дослідження вели гравіметричним методом за температури 70 °С. З реакційної маси відбирали проби об'ємом 1 мл, які переносили у скляні бюкси і за температури 30–40 °С видаляли МА, ДМАК і воду. До постійної маси бюкси висушували за температури 60 °С. Ступінь перетворення розраховували за відношенням сухого залишку в пробі, яку відбирали в процесі реакції до сухого залишку за 100 % конверсії. Повноту видалення ДМАК і ДАК перевіряли в окремому експерименті під час кополімеризації мономерної суміші МА-ДМАК (75:25 % мас.). Для цього відбирали проби і отримували плівки в скляних бюксах згідно з вище описаною методикою. До отриманих плівок у бюкси доливали етанол, витримували 10 хв. за кімнатної температури, після чого етанол зливали, а бюкси висушували за температури 30–60 °С до постійної маси. В цих дослідах маса плівок не змінювалась. Крім того, до плівок у бюкси

доливали етанол, витримували 30 хв. за кімнатної температури, потім 30 хв. за температури 30–40 °С. Після охолодження етанол зливали та плівки висушували за температури 30–60 °С до постійної маси. Маса плівок не змінювалась, що свідчить про повноту видалення мономерів у процесі висушування та про достовірність гравіметричних даних.

Гомополімеризація ДМАК за вказаних співвідношень реагентів не відбувалась.

За експериментальними точками першої стаціонарної ділянки перебігу полімеризації (64 % ≤ S ≤ 96 %) розраховували порядок реакції за ініціатором (рис. 1), використовуючи кінетичне рівняння швидкості полімеризації в логарифмічній формі (табл. 2):

$$\ln v = \ln K' + n \ln C_i \quad (1)$$

Відповідно, на основі розрахунків, кінетичне рівняння швидкості полімеризації МА в стаціонарній області записували так:

$$v = K' \cdot C^{0,21}, \quad (2)$$

де $K' = K \cdot C_{\text{моном.}} \cdot C_{\text{ем.}}^y$

Згідно з розрахованим порядком за ініціатором (0,21), загибель радикалів у водній фазі переважає над захопленням їх адсорбційними шарами емульгатора, тобто $k_0[R] \gg 2k_i[S]$, де k_0 – константа обриву, $[R]$ – концентрація первинних радикалів, k_i – константа ініціювання, $[S]$ – концентрація емульгатора [16].

На кінетичних кривих полімеризації МА з різною кількістю ініціатора присутні дві ділянки – стаціонар-

Таблиця 2. Швидкість емульсійної полімеризації МА за різної концентрації ПСА

| C, % мас. | $C_m \cdot 10^{-3}$, моль/л | $\ln C_m$ | $v \cdot 10^{-3}$, моль/(л·с) | $v_{\text{сеп.}} \cdot 10^{-3}$, моль/(л·с) | $\ln v_{\text{сеп.}}$ | n | $n_{\text{сеп.}}$ |
|-----------|------------------------------|-----------|--------------------------------|--|-----------------------|------|-------------------|
| 0,1 | $5,8 \cdot 10^{-3}$ | -5,15 | $4,74 \cdot 10^{-3}$ | $3,70 \cdot 10^{-3}$ | 5,60 | 0,38 | 0,21±0,07 |
| | | | $2,66 \cdot 10^{-3}$ | | | | |
| 0,06 | $2,9 \cdot 10^{-3}$ | -5,84 | $6,14 \cdot 10^{-3}$ | $4,79 \cdot 10^{-3}$ | 5,34 | 0,18 | |
| | | | $3,44 \cdot 10^{-3}$ | | | | |
| 0,02 | $0,7 \cdot 10^{-3}$ | -7,26 | $7,14 \cdot 10^{-3}$ | $5,36 \cdot 10^{-3}$ | 5,23 | 0,08 | |

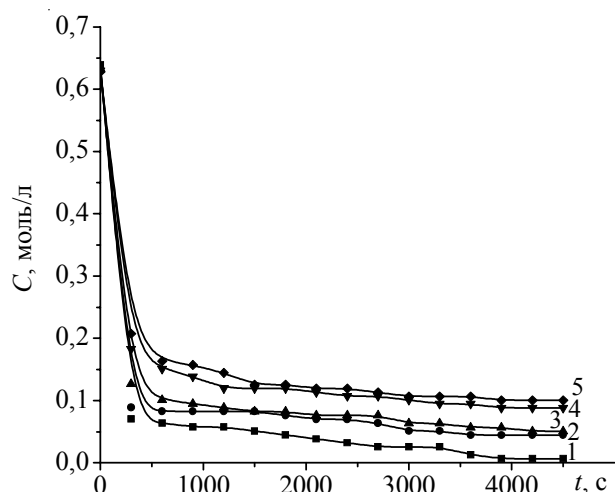


Рис. 3. Кінетика емульсійної кополімеризації МА за вмісту ДМАК у мономерній суміші: 5 – 1; 10 – 2; 15 – 3; 20 – 4 і 25 % мас. – 5

ного перебігу реакції з високою швидкістю та значного сповільнення полімеризації, яка зумовлена дією декількох чинників – значним зменшенням концентрації мономера, ініціатора та ускладненнями, пов’язаними з проникненням ініціюючого радикала з водної фази в об’єм полімерно-масової частинки (ПМЧ), що має велику в’язкість за високих конверсій [17].

Проведені кінетичні дослідження, кількість коагулому та виходи дисперсій вказують на те, що в кількості 0,1 % мас. ПСА в розрахунку на МА забезпечує високі швидкості полімеризації, досягнення високих конверсій і стабільність систем під час синтезу та зберігання. Тому кінетичні дослідження кополімеризації МА з ДАК та ДМАК здійснювали з використанням 0,1 % мас. ПСА по відношенню до мономерів (рис. 2 і 3).

ДАК і ДМАК стрімко сповільнюють емульсійну полімеризацію уже за вмісту 5 % мас. (швидкість

зменшується у ~4 рази) і зі збільшенням вмісту швидкість зменшується обернено пропорційно вмісту ДМАК у мономерній суміші (табл. 3–5).

Враховуючи, що гомополімеризація ДАК і ДМАК в умовах реакції не відбувається, взаємодією другого мономера (ДАК, ДМАК) з його радикалом можна знехтувати. У цьому разі швидкість реакції за моделлю кінцевої ланки буде записана так:

$$\frac{d[M]}{dt} = k_{11} \cdot [M_1^\bullet] \cdot [M_1] + k_{12} \cdot [M_1^\bullet] \cdot [M_2] + k_{21} \cdot [M_2^\bullet] \cdot [M_1] \quad (3)$$

Тобто другий мономер залучається у полімеризацію виключно внаслідок взаємодії з кінцевою ланкою першого мономера (МА).

Отримане рівняння не пояснює зменшення швидкості реакції полімеризації у чотири рази за додавання ДМАК у мономерну суміш. Можна припустити, що такий вплив Д(М)АК пов’язаний зі структурними перебудовами у міцелі та ускладненнями проникнення сульфатних йон-радикалів, гідроксильних та олігомерних радикалів у ПМЧ, що містять довголанцюгові мономери.

Подальше зменшення швидкості реакції відбувається пропорційно зменшенню концентрації МА, тобто, на загальну швидкість реакції взаємодія другого мономера практично не впливає і швидкість полімеризації можна записати так:

$$\frac{dM}{dt} = k_{11} \cdot [M_1^\bullet] \cdot [M_1] + k_{21} \cdot [M_2^\bullet] \cdot [M_1] \quad (4)$$

Ступінь завершеності полімеризації зменшується пропорційно вмісту довголанцюгових мономерів у вихідній суміші і за вмісту ДМАК 25 % максимальна конверсія сягає ~ 85 % (рис. 3), а ДАК ~ 80 % (рис. 2). Не досягнення повного перетворення мономерів у кополімер за участі ДМАК зумовлене ускладненнями

Таблиця 3. Вплив кількості ініціатора ПСА на швидкість емульсійної полімеризації МА

| t, c | v · 10 ⁵ , моль/(л·с) емульсійної полімеризації МА за вмісту ініціатора ПСА, моль/л | | |
|------|--|------------------------|------------------------|
| | 0,7 · 10 ⁻³ | 2,9 · 10 ⁻³ | 5,8 · 10 ⁻³ |
| 300 | 474,0 | 614,0 | 714,00 |
| 600 | 266,0 | 344,0 | 357,00 |
| 900 | 48,1 | 48,1 | 1,67 |
| 1200 | 25,9 | 14,8 | 3,70 |
| 1500 | 14,8 | 3,7 | 4,07 |
| 1800 | 14,8 | 0 | 5,73 |
| 2100 | 14,8 | 0 | 7,40 |
| 2400 | 7,4 | 3,7 | 3,70 |
| 2700 | 7,4 | 3,7 | 0 |
| 3000 | 7,4 | 0 | 0 |
| 3300 | 7,4 | 0 | 0 |
| 3600 | 3,7 | 0 | 0 |
| 3900 | 3,7 | 0 | 0 |
| 4200 | 3,7 | 0 | 0 |
| 4500 | 0 | 3,7 | 0 |

Таблиця 4. Вплив кількості ДАК на швидкість емульсійної кополімеризації з МА

| t, c | $\nu \cdot 10^5$, моль/(л·с) емульсійної кополімеризації МА-ДАК за вмісту ДАК, % мас. | | | | |
|--------|--|--------|--------|--------|--------|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| 300 | 177,00 | 167,00 | 162,00 | 141,00 | 136,00 |
| 600 | 90,50 | 86,90 | 81,20 | 75,60 | 73,30 |
| 900 | 3,20 | 5,30 | 1,06 | 6,30 | 6,28 |
| 1200 | 3,20 | 3,18 | 1,06 | 2,10 | 3,14 |
| 1500 | 3,20 | 2,12 | 1,06 | 2,10 | 2,09 |
| 1800 | 2,13 | 2,12 | 2,11 | 1,05 | 1,05 |
| 2100 | 3,20 | 1,06 | 2,11 | 1,05 | 1,05 |
| 2400 | 2,13 | 1,06 | 1,06 | 2,10 | 0 |
| 2700 | 1,07 | 1,06 | 1,06 | 1,05 | 1,05 |
| 3000 | 2,13 | 0 | 2,11 | 1,05 | 1,05 |
| 3300 | 2,13 | 1,06 | 1,06 | 1,05 | 0 |
| 3600 | 1,07 | 1,06 | 1,06 | 1,05 | 1,05 |
| 3900 | 0 | 1,06 | 2,11 | 2,10 | 1,05 |
| 4200 | 1,07 | 2,12 | 1,06 | 1,05 | 1,05 |
| 4500 | 1,07 | 1,06 | 0 | 0 | 1,05 |
| 4800 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Таблиця 5. Вплив кількості ДМАК на швидкість емульсійної кополімеризації з МА

| t, c | $\nu \cdot 10^5$, моль/(л·с) емульсійної кополімеризації МА-ДМАК за вмісту ДМАК, % мас. | | | | |
|--------|--|--------|--------|--------|--------|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| 300 | 190,00 | 182,00 | 169,00 | 149,00 | 140,00 |
| 600 | 95,90 | 92,20 | 88,60 | 79,80 | 77,50 |
| 900 | 2,13 | 1,06 | 5,28 | 7,35 | 8,37 |
| 1200 | 1,07 | 0 | 2,11 | 5,25 | 3,14 |
| 1500 | 1,07 | 0 | 2,11 | 3,15 | 5,23 |
| 1800 | 2,13 | 1,06 | 1,06 | 0 | 3,14 |
| 2100 | 2,13 | 2,12 | 1,06 | 1,05 | 1,05 |
| 2400 | 2,13 | 1,06 | 1,06 | 2,10 | 1,05 |
| 2700 | 2,13 | 1,06 | 0 | 1,05 | 1,05 |
| 3000 | 1,07 | 3,18 | 2,11 | 1,05 | 2,09 |
| 3300 | 0 | 2,12 | 2,11 | 2,10 | 1,05 |
| 3600 | 2,13 | 1,06 | 1,06 | 1,05 | 0 |
| 3900 | 3,20 | 1,06 | 1,06 | 1,05 | 1,05 |
| 4200 | 1,07 | 0 | 1,06 | 1,05 | 1,05 |
| 4500 | 0 | 0 | 1,06 | 0 | 0 |
| 4800 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

проникнення ініціюючих радикалів у ПМЧ внаслідок збільшення в'язкості системи.

Кополімерні дисперсії МА-ДАК і МА-ДМАК з вмістом останніх до 25 % мас. у мономерній суміші отримували дозуванням мономерів у водну фазу з передемульсії протягом 1,0-1,5 год. за температури 70 ± 1 °С і витримкою за цієї температури впродовж 2 год. Як ініціатор використовували ПСА (0,3 % мас. від маси МА), емульгатор – САФ 9-10 (6 % мас. від маси МА). Співвідношення водна фаза:мономер дорівнює 1,5:1,0. Вихід дисперсії був рівний 98–99 %, що забезпечувало відповідність інтегрального складу кополімеру складу мономерної суміші.

Гомополімеризація ДАК і ДМАК дозуванням мономерів у водну фазу з передемульсії впродовж 1,0–1,5 год. за температури 70 ± 1 °С за вище описаними

співвідношеннями реагентів не відбувалася.

Сухий залишок у всіх синтезованих дисперсіях має близькі значення, а в'язкість змінюється немонотонно, що свідчить про вплив складу кополімерів на характер взаємодії частинок з водною фазою (табл. 6). Збільшення вмісту ланок довголанцюгових мономерів ослаблює структуру, сформовану естерними групами, розпушує частинки, що сприяє збільшенню гідратних оболонок навколо естерних груп і збільшує в'язкість до вмісту Д(М)АК 15 % мас. За більшого вмісту довголанцюгових мономерів формування основної структури упакування макромолекул відбувається за рахунок дисперсійних взаємодій між довгими спиртовими замісниками, що призводить до зменшення гідратних оболонок навколо естерних груп.

Таблиця 6. Характеристики дисперсій і полімерів

| Характеристики дисперсій і полімерів різного мономерного складу | Значення параметрів | | | | | |
|---|---------------------|------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| Дисперсії кополімерів МА-ДАК | | | | | | |
| Сухий залишок, % мас. | 39,5 | 39,5 | 39,3 | 39,1 | 39,8 | 38,8 |
| Розмір частинок, нм | 133 | 121 | 123 | 119 | 120 | 121 |
| Поверхневий натяг, мДж/м ² | 38,1 | 38,4 | 39,1 | 40,6 | 40,3 | 40,2 |
| Кінематична в'язкість за T=25 °С, мм ² /с | 7,11 | 7,98 | 10,40 | 14,30 | 13,70 | 13,40 |
| Теплота активації в'язкої течії, кДж/моль | 12,1 | 12,3 | 15,7 | 12,2 | 14,0 | 15,7 |
| Полімери МА-ДАК | | | | | | |
| Характеристична в'язкість, г/см ³ | 0,29 | 0,29 | 0,30 | 0,31 | 0,34 | 0,35 |
| Теплота активації в'язкої течії в ацетоні, кДж/моль | 6,93 | | | | | |
| Дисперсії кополімерів МА-ДМАК | | | | | | |
| Сухий залишок, %мас. | 39,5 | 38,6 | 39,9 | 39,9 | 38,9 | 39,0 |
| Розмір частинок, нм | 133 | 119 | 120 | 117 | 119 | 116 |
| Поверхневий натяг, мДж/м ² | 38,1 | 40,3 | 41,2 | 41,8 | 41,1 | 40,8 |
| Кінематична в'язкість за T=25 °С, мм ² /с | 7,11 | 8,28 | 13,60 | 19,50 | 15,30 | 13,70 |
| Теплота активації в'язкої течії, кДж/моль | 12,1 | 13,9 | 13,9 | 12,2 | 13,9 | 13,9 |
| Полімери МА-ДМАК | | | | | | |
| Характеристична в'язкість, г/см ³ | 0,29 | 0,32 | 0,35 | 0,38 | 0,40 | 0,41 |
| Теплота активації в'язкої течії в ацетоні, кДж/моль | 6,93 | | | | | |

Різна залежність поверхневого натягу від складу кополімерів – наслідок дії двох чинників: зменшення розмірів частинок, що збільшує адсорбцію емульгатора за рахунок збільшення площі міжфазної поверхні та зміни власне адсорбційної здатності міжфазної поверхні.

Полімери для дослідження в'язкості в ацетоні готували таким чином: з 5 мл дисперсії осаджували полімер додаванням 10 мл етанолу, двічі промивали водою та етанолом і сушили за температури 25–28 °С і 40–60 °С до постійної маси. Висаджений полімер переосаджували із бензолу петролейним ефіром (фракція 40–65) і сушили до постійної маси за температури 40–60 °С. Кінематичну в'язкість розчинів кополімерів і ПМА в ацетоні (концентрація 1,33 г/100 мл) визначали за температури 25, 30 і 35 °С. Характеристичну в'язкість в ацетоні визначали за температури 25 °С графічним методом [18].

Із залежностей $\lg \eta = f(1/T)$ було розраховано теплоту активації в'язкої течії (ΔH) для (ко)полімерних дисперсій і полімерів (табл. 6). Отримані залежності в температурному інтервалі 25–35 °С вкладаються в одну лінійну функцію для дисперсій і розчинів полімерів однакового мономерного складу (рис. 4). Отже в цьому температурному інтервалі не відбувається розпаду кооперативної структури макромолекул, яка утримується дисперсійними та орієнтаційними міжмолекулярними взаємодіями.

Характеристична в'язкість кополімерів в ацетоні збільшується, а теплота активації в'язкої течії не

змінюється за збільшення вмісту модифікуючих мономерів (табл. 6). Незалежність теплоти активації в'язкої течії від складу кополімеру та природи модифікуючого комономеру, зміна характеристичної в'язкості, очевидно, свідчать про зміну молекулярних мас кополімерів.

Термомеханічні характеристики емульсійних полімерів визначали на консистометрі Геплера. З плівок емульсійних кополімерів МА-ДАК і МА-ДМАК,

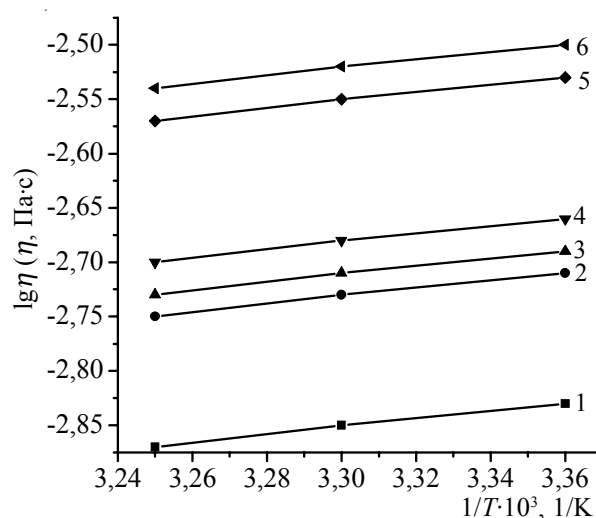


Рис. 4. Визначення теплоти активації в'язкої течії розчинів ПМА (1) і кополімерів МА-ДМАК за вмісту ДМАК в ацетоні: 5 – 2; 10 – 3; 15 – 4; 20 – 5 і 25 % мас. – 6

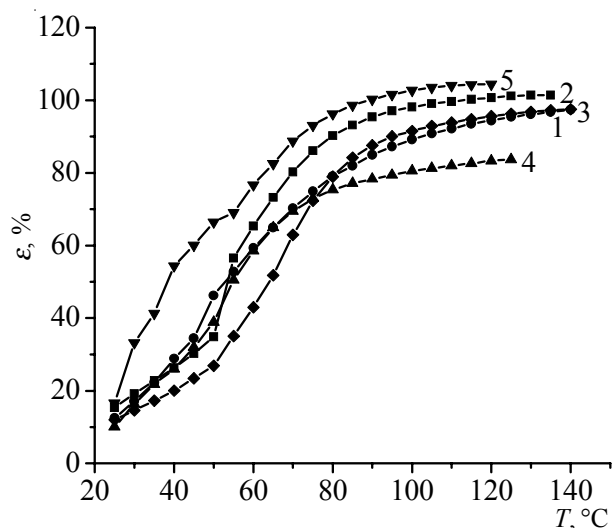


Рис. 5. Залежність деформації від температури за вмісту ДАК у вихідній мономерній суміші: 0 – 1; 5 – 2; 10 – 3; 15 – 4 і 20 % мас. – 5

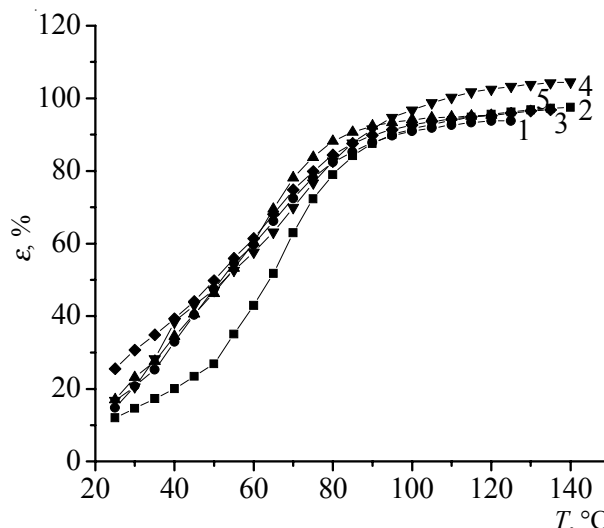


Рис. 6. Залежність деформації від температури за вмісту ДМАК у вихідній мономерній суміші: 0 – 1; 5 – 2; 10 – 3; 15 – 4 і 20 % мас. – 5

отриманих методом поливу на скляні підкладки, вирізали таблетки завтовшки 4–5 мм, діаметром не більше 10 мм. Навантаження дорівнювало 1 кг [19].

Термомеханічні криві та літературні дані ($T_{c(PMA)} = 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) свідчать про те, що ПМА та кополімери МА-ДАК в інтервалі температур 20–140 °C знаходяться у високоеластичному стані. На кривих відсутня високотемпературна гілка термомеханічної кривої оскільки за температур, вищих 140 °C, інденатор продавлював полімери наскрізь. Вигляд кривих відповідає термомеханічним кривим полімерів з пластифікатором і в даному разі цю роль відіграє емульгатор. В інтервалі температур 70–75 °C деформованість кополімерів перевищує деформованість ПМА незалежно від складу кополімеру та природи модифікуючого мономера (рис. 5, 6), тобто ці комономері проявляють пластифікуючу дію. Деформованість кополімерів МА-ДАК пропорційно не залежить 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.

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.

Вивчено кінетику емульсійної гомополімеризації МА та кополімеризації МА з ДАК і ДМАК. Показано, що значне зменшення швидкості кополімеризації пов'язане зі структурними перебудовами у міцелі та ускладненнями проникнення ініціюючих частинок у ПМЧ, що містять довголанцюгові мономери.

Синтезовано дисперсії МА з ДАК і ДМАК з вмістом останніх до 25 % мас.

Встановлено, що емульсійна гомополімеризація Д(М)АК не відбувається. Немонотонна зміна реологічних властивостей, теплоти активації в'язкої течії та поверхневого натягу дисперсій за збільшення вмісту ДМАК свідчить про структурні перебудови макромолекул.

Література

1. Цветков В.Н., Харди Д., Штенникова И.Н., Корнеева Е.В., Пирогова Г.Ф., Нитраи К. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1969. – 11, № 2. – С. 349–358.
2. Касаикин В.А., Зезин А.Б., Платэ Н.А., Сараева В.П. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1973. – 15, № 7. – С. 1581–1586.
3. Эскин В.Е., Куппер А.И. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1974. – 16, № 8. – С. 1862–1866.
4. Платэ Н.А., Малкин А.Я., Шибаев В.П., Поолак Т.Х., Виноградов Г.В. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1974. – 16, № 2. – С. 437–444.
5. Платэ Н.А., Шибаев В.П. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1971. – 13, № 2. – С. 410–424.
6. Волошинець Владислав, Кочірко Богдан // Тези доп. IV науково-технічної конф. “Поступ у нафтогазо-переробній та нафтохімічній промисловості”. – Львів. – 11–14 вересня 2007. – С. 44–45.
7. Коваленко Т.П. // Матер. XIV Междунар. научной конф. студентов, аспирантов и молодых учёных “ЛОМОНОСОВ”. – Том 2. – Москва. – 11–14 апреля 2007. – С. 488.
8. Волошинець В.А., Собечко И.Б., Кочубей В.В. // Пласт. массы. – 2005. – №10. – С. 29–31.
9. Волошинець В.А., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Ганишинюк Т.А. // Полімер. журн. – 2006. – 28, № 4. – С. 328–335.
10. Елисеєва В.И., Жаркова Н.Г., Евко Э.И., Лукьянович В.М. // Высокомолекуляр. соединения.

- Сер. А. – 1967. – 9, № 11. – С. 2478–2481.
11. *Елисеєва В.И., Пинская И.С., Чалых А.Е., Лукьянович В.М.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1973. – 15, № 9. – С. 1931–1952.
12. *Елисеєва В.И., Жаркова Н.Г., Павлинова Т.Н., Лукьянович В.М.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1967. – 9, № 12. – С. 2534–2538.
13. *Волошинець В.А., Запорожець В.А., Маршалок Г.О., Семенюк И.В.* // Пласт. массы. – 2000. – № 7. – С.17–19.
14. *Коваленко Т.П., Красінська Н.В., Волошинець В.А.* // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2006. – № 553. – С. 65–69.
15. *Лазутіна О. М., Волошинець В. А.* // Вопросы химии и хим. технологии. – 2004. – № 2. – С. 104–106.
16. *Бережной Г.Д., Хомиковский П.М., Медведев С.С.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1960. – 2, № 1. – С. 141–152.
17. *Волошинець В.А, Павловська О.Ю.* // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2005. – № 536. – С. 50–55.
18. *Практикум по химии и физике полимеров.* – М.: Химия, 1977. – 256 с.
19. *Термомеханічний аналіз полімерів. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу "Фізико-хімія полімерів" для студентів спеціальності 7.091605 "Хімічна технологія високомолекулярних сполук" і спеціальності 7.091612 "Технологія переробки полімерів" // Гуменецький Т.В., Тхір І.Г.* – Львів: Нац. ун-т "Львівська політехніка". – 2001. – 11 с.

Надійшла до редакції 8 листопада 2008 р.

Влияние природы и количества децил(мет)акрилата в сополимерах с метилакрилатом на свойства водных дисперсий и полимеров

В.А. Волошинець, Т.П. Коваленко

Национальный университет "Львовская политехника"
12, ул. С. Бандеры, Львов, 79013, Украина

Изучено кинетику эмульсионной гомополимеризации метилакрилата и сополимеризацию метилакрилата с децил(мет)акрилатом. Синтезировано сополимерные дисперсии метилакрилата с децил(мет)акрилатом с содержанием последнего до 25 % масс. Исследовано влияние природы и количества децил(мет)акрилата на свойства водных дисперсий и сополимеров, полученных из них.

The influence of nature and quantity of decyl (meth)acrylate in copolymers with methyl acrylate on the properties of water dispersions and polymers

V.A. Voloshynets, T.P. Kovalenko

Lviv Polytechnic National University
12, S. Bandery str., Lviv, 79013, Ukraine

The kinetics of emulsion homopolymerization of methyl acrylate as well as copolymerization of methyl acrylate with decyl (meth)acrylate has been studied. The polymer dispersions of methyl acrylate with decyl methacrylate with decyl (meth)acrylate content up to 25 % w/w have been synthesized. The impact of decyl (meth)acrylate nature and quantity in copolymers onto properties of water dispersions as well as copolymers obtained thereof has been studied.