

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ АКТИВАЦИИ β -ДИКЕТОНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ – ИНИЦИАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВОГО ОЛИГОМЕРА

Полтавский университет экономики и торговли
Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия
Шосткинский институт Сумского государственного университета

Исследована полимеризация α, ω -бис (винил-о-фталатэтиленокси) этилена на воздухе в присутствии β -дикетонатов переходных металлов, активированных УФ-облучением. Установлено рациональное время активации инициаторов при полимеризации винилового олигомера. Скорость полимеризации зависит от концентрации и природы ацетилацетонатов переходных металлов.

Введение

Исследование полимеризации ненасыщенных олигоэфиров, в том числе олигомеров винилового типа, в присутствии β -дикетонатов переходных металлов интенсивно развивается в последнее время. Хорошие эксплуатационные свойства β -дикетонатов переходных металлов (растворимость в органических растворителях; химическая и термическая стойкость при хранении; отсутствие токсичности и взрывоопасности) обуславливают перспективность их использования в качестве инициаторов полимеризации олигомеров [1,2]. β -Дикетонаты переходных металлов в качестве инициаторов полимеризации виниловых олигомеров мало исследованы и исследование их как инициаторов процесса полимеризации является весьма перспективным и актуальным. β -Дикетонаты переходных металлов относительно доступны, легко распадаются на свободные радикалы при УФ-облучении, характеризуются селективностью и позволяют проводить процесс полимеризации олигомеров при обычных и повышенных температурах.

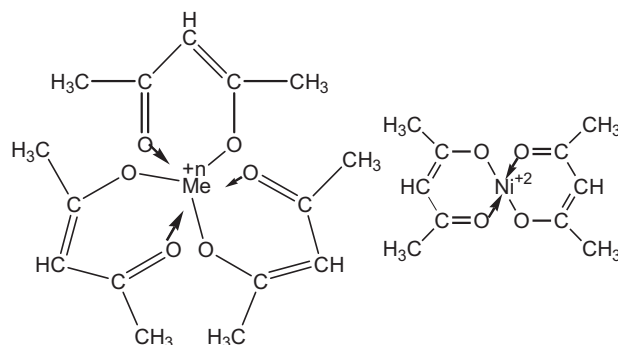
Целью настоящей работы явился выбор времени УФ-облучения от концентрации инициатора и его химической структуры.

Экспериментальная часть

α, ω -Бис(винил-о-фталатэтиленокси)этилен (ДФТ) получали азеотропным методом из моновинил-о-фталата и триэтиленгликоля в присутствии каталитических количеств серной кислоты. Характеристики и свойства ДФТ (вязкая жидкость желто-коричневого цвета с показателями: $n_D^{20} = 1,5363$; $\gamma_{20} = 1,2599$ г/см³; $M = 498$ г/моль; бромное число 63 г $Br_2/100$ г) соответствовали описанным в работе [3].

В качестве инициатора использовали ацети-

лацетонат хрома (III) ($Cr(acac)_3$), ацетилацетонат железа (III) ($Fe(acac)_3$), ацетилацетонат кобальта (III) ($Co(acac)_3$) и ацетилацетонат никеля (II) ($Ni(acac)_2$) общей формулы:



где $Me^{+n} - Cr^{+3}, Fe^{+3}, Co^{+3}$.

Характеристики и свойства ацетилацетонатов переходных металлов соответствовали описанным в [4,5].

Активацию инициаторов (И) проводили под действием УФ-облучения ртутно-кварцевой лампы ДРТ-400 на расстоянии 10 см от поверхности пленки в течение 60–300 с при температуре 298 К. Пленки толщиной 15–35 мкм наносили наливом из толуольного раствора олигомера и сушили при температуре 338–353 К. Инициатор вводили в толуольный раствор винилового олигомера (ДФТ) в расчетных количествах. В зависимости от природы переходного металла инициатора, раствор ДФТ окрашивался: кристаллами ацетилацетоната железа (III) — в красный цвет; кристаллами ацетилацетоната кобальта (III) — в темно-зеленый цвет; кристаллами ацетилацетоната хрома (III) —

в ярко-сиреневый цвет; кристаллами ацетилацетоната никеля (II) — в светло-зеленый цвет. После нанесения пленок их выдерживали на воздухе в течение 15 мин для удаления избытка растворителя и получали прозрачные пленки.

Для пленок определяли броматометрически конверсию двойных связей (Гдв). Образцы сушили при 353 К. Физико-механические показатели пленок определяли по стандартным методикам.

Результаты и их обсуждение

Проведено исследование полимеризации ДФТ в зависимости от времени фотоиницирования пленок ДФТ при одинаковой концентрации инициатора (рис. 1).

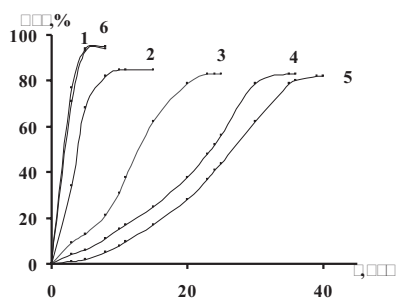


Рис. 1. Полимеризация ДФТ при 353 К в пленках толщиной 35 мкм в присутствии $\text{Fe}(\text{acac})_3$ в зависимости от времени УФ-облучения, с: 1 — 300; 2 — 240; 3 — 180; 4 — 120; 5 — 60, 6 — 360. Концентрация ацетилацетоната ферума (III) 3%. Температура активации во время УФ-облучения 298 К

Из рис. 1 видно, что увеличение времени инициирования приводит к возрастанию скорости конверсии двойных связей. Так конверсия двойных связей (83%) при времени облучения 60 с достигается в течение 37 ч, а при времени облучения 180 с аналогичная конверсия достигается уже за 22 ч (образцы ДФТ остаются липкими и практически не наблюдается полимеризация). Для ДФТ, который отверждался на воздухе, в присутствии окислительно-восстановительной системы (ОВС), состоящей из 0,55% гидропероксида циклогексана (ГПЦ) и 0,1% нафтената кобальта (НК) (в пересчете на металл), граничная конверсия двойных связей достигается за 4 ч. Таким условиям отвечает время инициирования (рис. 1) 300 с и 360 с, при этом конверсия двойных связей достигает 93–95% и соответствует $\Gamma_{\text{дв}}$ полимеризации ДФТ, отвержденного в присутствии ОВС [6].

Установлено, что при времени фотоиницирования 300 с и 360 с кинетические кривые практически совпадают (кривые 1,6 рис. 1), потому не целесообразно увеличивать время активации. Скорость полимеризации пленок ДФТ при времени экспозиции 240–360 с (кривые 1,2,6 рис. 1) на порядок выше по сравнению со скоростью полимеризации при времени облучения 60–180 с (кривые 3–5, рис. 1).

Более информативными являются данные, приведенные на рис. 2. Из рис. 2 (кривая 1) видно, что степень превращения двойных связей (α) при полимеризации ДФТ зависит от времени инициирования α достигает всего 10% при времени инициирования 60–180 с и изменяется при этом не существенно. Увеличение времени УФ-облучения до 240 с приводит к резкому скачку ($\alpha \sim 38\%$). Изменение степени превращения двойных связей практически не наблюдается при достижении времени облучения 300 с и выше (кривая 1, рис. 2).

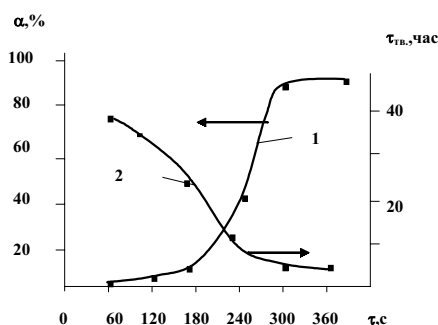


Рис. 2. Зависимость степени превращения двойных связей (а) ДФТ (1) при минимальном времени отверждения в присутствии $\text{Fe}(\text{acac})_3$ концентрацией 3% и времени отверждения (2) пленок от времени активации УФ-облучением. Температура фотоиницирования 298 К. Температура сушки образцов 353 К.

Время достижения граничных глубин полимеризации зависит от времени инициирования (кривая 2, рис. 2) и изменяется в пределах от 3 ч до 37 ч, при этом закономерность изменения носит неравномерный характер.

Такая же закономерность наблюдается и при экспозиции в интервале 60–360 с при полимеризации ДФТ в пленках толщиной 35 мкм при температуре активации 298 К в присутствии инициаторов ацетилацетоната хрома (III), кобальта (III) и никеля (II) (таблица).

Время отверждения пленок ДФТ в присутствии ацетилацетонатов переходных металлов в зависимости от времени активации инициаторов при температуре сушки 353 К

Инициатор	Время отверждения (час) пленок ДФТ (35 мкм) до достижения граничной глубины полимеризации при времени фотоиницирования, с					
	60	120	180	240	300	360
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	37	32	22	10	4,0	4,0
$\text{Co}(\text{acac})_3$	33	29	22	8	3,6	3,6
$\text{Cr}(\text{acac})_3$	—	—	—	13	7,9	7,8
$\text{Ni}(\text{acac})_2$	—	—	—	12	7,6	7,6

Видно (таблица), что при времени инициирования ацетилацетонатов переходных металлов 300 с, время отверждения пленок ДФТ, незави-

симо от строения электронной оболочки атома металла инициатора, отвечает примерно времени отверждения пленок на воздухе в присутствии ОВС. При этом для ацетилацетоната кобальта (III) и ацетилацетоната ферума (III) достигается максимальная степень превращения двойных связей (93–95%), что соответствует требованиям для отверждения покрытий на основе ДФТ, иницированных ОВС, и аналогичных олигомеров [7]. Минимальны граничные глубины полимеризации ДФТ в присутствии ацетилацетоната хрома (III) (65–72%) и ацетилацетоната никеля (II) (77–82%), соответственно время отверждения увеличивается.

Выводы

В результате проведенного эксперимента можно сделать вывод, что наиболее рациональным при полимеризации ДФТ в присутствии β -дикетонатов переходных металлов является время облучения 300 с. Скорость фотополимеризации зависит от природы ацетилацетонатов переходных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимов Ю.А. Микроструктура и свойства бинарных сополимеров, полученных с использованием дикетонатов переходных металлов как инициаторов // Журн. прикл. химии. — 1996. — Т.68. — Вып.8. — С.1356-1360.
2. Винил-бета дикетонаты кобальта — полифункциональные компоненты радикальной полимеризации / Шевченко О.В., Волошановский И.С., Бербат Т.И., Захария А.Н. // Вопр. химии и хим. технологии. — 2003. — № 6. — С. 111-115.
3. Салистый С.М., Миронович Л.М., Иващенко Е.Д. Полимеризация дивинил(бис-о-фталат)триэтиленгликоля // Журн. прикл. химии. — 1999. — Т.72. — Вып.6. — С.1094-1096.
4. Мошьер Р., Сиверс Р. Газовая хроматография хелатов. — М.: Мир, 1967. — 175 с.
5. Вовна В.И., Чердниченко А.И., Устинов А.Ю. Фотоэлектронные спектры γ -замещенных ацетилацетонатов металлов // β -Дикетонаты металлов. Сб. научн. трудов в 2-х томах. — Владивосток: Изд-во ДВГУ, 1990. — Т.1. — С.165-177.
6. Миронович Л.М., Никозять Ю.Б. Фотополимеризационная способность дивинил(бис-о-фталат)триэтиленгликоля // Изв. ВУЗ. Сер. Химия и хим. технология. — 2003. — Т.46. — Вып.4. — С.146-147.
7. Миронович Л.М., Никозять Ю.Б., Иващенко Е.Д. Пленкообразование дивинил(триэтиленгликоль)бис-о-фталата в присутствии фотоинициаторов // Журн. прикл. химии. — 2005. — Т.78. — № 4. — С.658-661.

Поступила в редакцию 69.11.2011