

ПЛІВКОУТВОРЕННЯ α,ω -БІС(ВІНІЛ-О-ФТАЛАТ)ЕТИЛЕНОКСИ)ЕТИЛЕНУ*Л.М. Миронович¹, Ю.Б. Нікозять²***ВСТУП**

Розвиток сучасних науки, техніки та промисловості визначаються можливістю створення нових полімерних матеріалів. Зростає тенденція до використання полімерних матеріалів у стоматології, для одержання друкарських форм, оптичних дисків, захисних та адгезійних покриттів [1]. Присутність у молекулах олігоестерів двох або більше подвійних зв'язків пояснює застосування цих сполук у композиціях різнопланового призначення. Перелічені можливості застосування вінілових олігоестерів показують необхідність проведення подальших досліджень як в галузі синтезу нових, так і в розробленні сучасних матеріалів та композитів на їх основі. Виходячи з літературних даних, нами проаналізована інформація про полімеризацію олігоестеракрилатів за наявності різних ініціаторів. З огляду впливає, що полімеризація олігоестеракрилатів вивчено достатньо, але відсутні відомості про застосування β -дикетонатів перехідних металів як ініціаторів полімеризації. Відомо, що фотоініціююча здатність їх заснована на фотоініційованому гомолітичному розкладі молекули фотоініціатора на вільні радикали чи відриву атома водню з утворенням вільних радикалів [2]. β -Дикетонати перехідних металів, як було виявлено, активно ініціюють процес зшивання олігомера з ненасиченими зв'язками, за рахунок вільних радикалів, які утворюються під час УФ-опромінювання. Дослідження полімеризації ненасичених олігомерів під дією β -дикетонатів перехідних металів як ініціаторів інтенсивно розпочалося в останній час, оскільки вони володіють селективністю, яка обумовлена можливістю варіювання природи центрального атома та ліганду; відносно доступні і володіють стійкістю при зберіганні [3]. Застосування ацетилацетонатів перехідних металів, активованих УФ-опромінюванням для вінілових олігомерів не досліджено і розвиток цього напрямку є актуальною задачею.

МЕТА ДОСЛІДЖЕННЯ

Метою дослідження є вивчення плівкоутворення ДФТ залежно від електронної конфігурації атома перехідного металу-ініціатора різними методами для одержання плівок з гарними фізико-механічними властивостями.

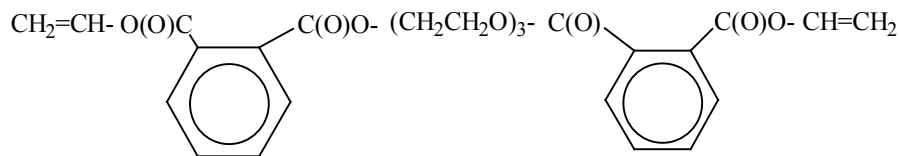
ОБ'ЄКТ ДОСЛІДЖЕННЯ

Як об'єкт дослідження обрано α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилен (ДФТ), який синтезований шляхом взаємодії етиленхлоргідрину з фталевим ангідридом з подальшим відщепленням від продукту реакції хлористого водню за наявності луку і нейтралізацією 10 % сірчаної кислоти з одержанням моновініл-о-фталату. Синтез кінцевого продукту здійснювали азеотропним методом з моновініл-о-фталату і триетиленгліколю за наявності каталітичних кількостей сірчаної кислоти. Характеристики та властивості ДФТ відповідали описаним [4].

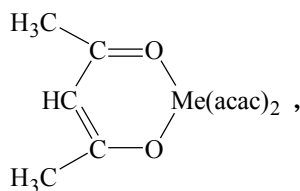
¹ Д-р хім. наук, професор, Сумський державний університет.

² Аспірант, Полтавський університет споживчої кооперації України.

ДФТ являє собою в'язку рідину жовто-коричневого кольору з показниками: $n_D = 1,5363$; $\rho_{20} = 1,2599$ г/см³; $M = 498$ г/моль; бромне число 63 г Br₂/100.



Як ініціатори обрано ацетилацетонати (АА) перехідних металів - АА кобальту (III), АА заліза (III), загальної формули



де Me – Fe⁺³, Co⁺³.

Одержані згідно з [5] і їх характеристики та властивості збігаються з характеристиками та властивостями сполук, наведеними у літературі.

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Плівки товщиною 35 мкм наносили наливом з толуольного розчину на кварцові пластинки. Активацію ініціатора в плівках ДФТ проводили між двома кварцовими пластинками під дією УФ-опромінювання ртутно-кварцової лампи ДРТ-400 на відстані 10 см від опромінюваної поверхні протягом 300 с при температурі 298 К. Для запобігання інгібуючої дії кисню повітря в поверхневому шарі плівок активацію ініціатора проводили під кварцовим склом, товщина якого не перевищувала 0,1 мкм. Плівки сушили при 353 К.

Для плівок визначали броматометрично конверсію подвійних зв'язків (Гподв). Для підтвердження результатів дослідження за плівкоутворенням використовували адсорбційну спектроскопію в інфрачервоної області. Спектри знімалися на приладі Specord 75 IR у таблетках КВr у діапазоні хвильових чисел 4000-400 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТИ

Плівкоутворення ДФТ, незалежно від способу ініціювання і природи ініціатора відбувається без індукційного періоду (криві 1-3 рис. 1).

Відсутність індукційного періоду при плівкоутворенні ДФТ за наявності ОВС у повітрі (крива 3 рис.1) обумовлене вільним доступом кисню.

Як бачимо з рис.1, швидкість плівкоутворення ДФТ залежить від природи ініціатора. При використанні АА кобальту (III) (крива 1 рис. 1) швидкість полімеризації максимальна і гранична глибина полімеризації досягається за 80 хв. Граничні глибини полімеризації плівок (92-94 %) досить близькі для АА кобальту (III), АА заліза (III) і перевищують небагато граничну глибину полімеризації ДФТ, отверділо за наявності ОВС (криві 1-3 рис.1). Виходячи з дослідження плівкоутворення ДФТ бачимо, що швидкість полімеризації ДФТ суттєво залежить від природи ініціатора. Прискорення полімеризації спостерігається при застосуванні АА кобальту (III), АА заліза (III) порівняно з полімеризацією ДФТ, ініційованого ОВС.

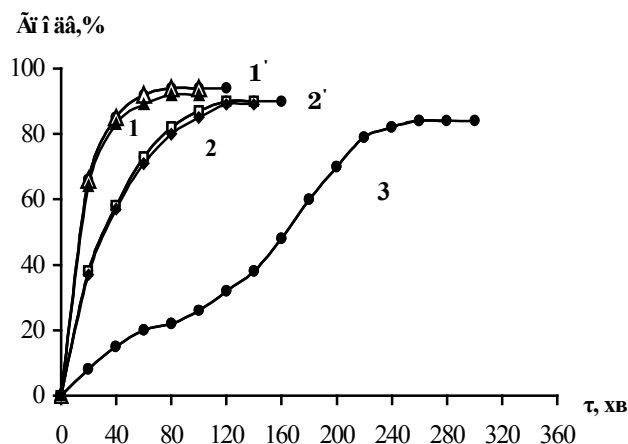


Рисунок 1 - Конверсія подвійних зв'язків при полімеризації ДФТ в плівках товщиною 35 мкм. Температура активації ініціатора 298 К при часі експозиції 300 с, температура сушіння зразків 353 К, концентрація І 3 %. І: 1,1' – АА кобальту (ІІ), 2,2' – АА заліза (ІІІ), 3 – ОВС: 0,55 % ГПЦ і 0,1 НК-2. 1,2- броматометричний метод; 1',2' -ІЧ-спектральний метод

Відсутність індукційного періоду, висока загальна швидкість полімеризації ДФТ, яка перевищує у два рази швидкість полімеризації ДФТ за наявності ОВС, свідчить про високу ефективність взагалі β -дикетонатів перехідних металів

Для підтвердження результатів дослідження щодо плівкоутворення ДФТ (конверсії подвійних зв'язків) за наявності різних ініціаторів (рис.1) проведено порівняння зміння концентрації подвійних зв'язків (C=C) в ході плівкоутворення, використовуючи ІЧ-спектральний метод дослідження.

За змінням концентрації подвійних зв'язків слідкували за зміною інтенсивності смуги поглинання при 1595 см^{-1} , яка віднесена згідно з літературними даними до валентних коливань подвійного зв'язку [4]. Як внутрішній стандарт використовували смугу поглинання при 1709 см^{-1} , віднесену до валентних коливань карбонільної групи (C=O), яка в ході плівкоутворення залишається незмінною. Інші смуги поглинання відповідають описаним в [5].

Пошарове зміння перетворення подвійних зв'язків методом ІЧ спектроскопії в даній роботі не проводилося. Деякі ІЧ-спектри ДФТ в плівках за наявності АА кобальту (ІІ) і АА заліза (ІІІ) залежно від часу отвердіння наведені на рис.2,3. Залежність конверсії подвійних зв'язків від часу отвердіння згідно з ІЧ-спектрів наведена на кривих 1',2' рис.1.

Як бачимо з рис. 2, 3 спостерігається зміння інтенсивності поглинання смуги при 1595 см^{-1} , залежно від часу отвердіння плівки, при незмінній інтенсивності смуги поглинання карбонільної групи. Так, через 60 хв. після активації ініціатора у плівки, виходячи з даних ІЧ-спектра, конверсія подвійних зв'язків складає 24 %, а через 80 хвилин - 54 %, що добре узгоджується з експериментальними даними за конверсією подвійних зв'язків в плівках, одержаних броматометричним методом (крива 2,2' рис.1).

Будова електронної оболонки атома перехідного металу ініціатора суттєво не впливає на зміння інтенсивності смуг поглинання і загальну картину плівкоутворення.

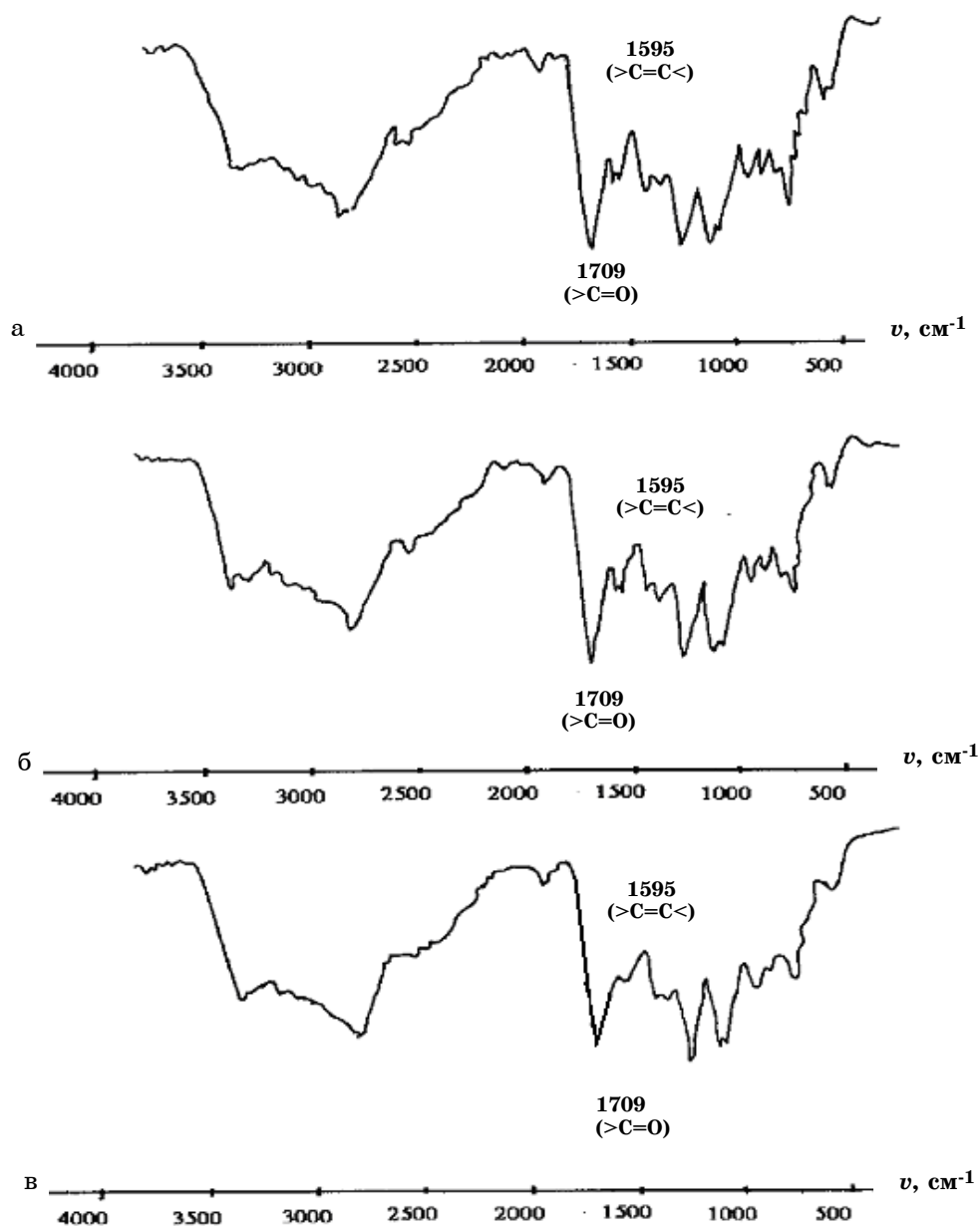


Рисунок 2 – ІЧ-спектри (KBr) плівок ДФТ товщиною 35 мкм, отверділих за наявності АА заліза (ІІІ) (3%) при температурі активації І 298 К і температурі сушіння зразків 358 К: а- через 1 хв. після активації УФ-опроміненням; б – через 60 хв. після активації І; в - через 180 хв. після активації І. Час експозиції 300 с

На рис. 3 наведені деякі ІЧ-спектри плівок ДФТ, ініційованих АА кобальту (ІІІ) залежно від терміну отвердіння. Змінення інтенсивності смуги поглинання при 1595 см^{-1} через хвилину після активації ініціатора УФ-опромінюванням не спостерігається, порівняно зі спектром плівки до активації ініціатора (криві 1 рис. 2 і 3), як і не змінюється загальна картина спектра при використанні І різної хімічної природи. Через 60 хв після активації І УФ-опромінюванням плівки конверсія подвійних

зв'язків складає приблизно 27% (крива 3 рис. 3), що добре узгоджується з даними, одержаними броматометричним методом (крива 1, 1' рис. 1).

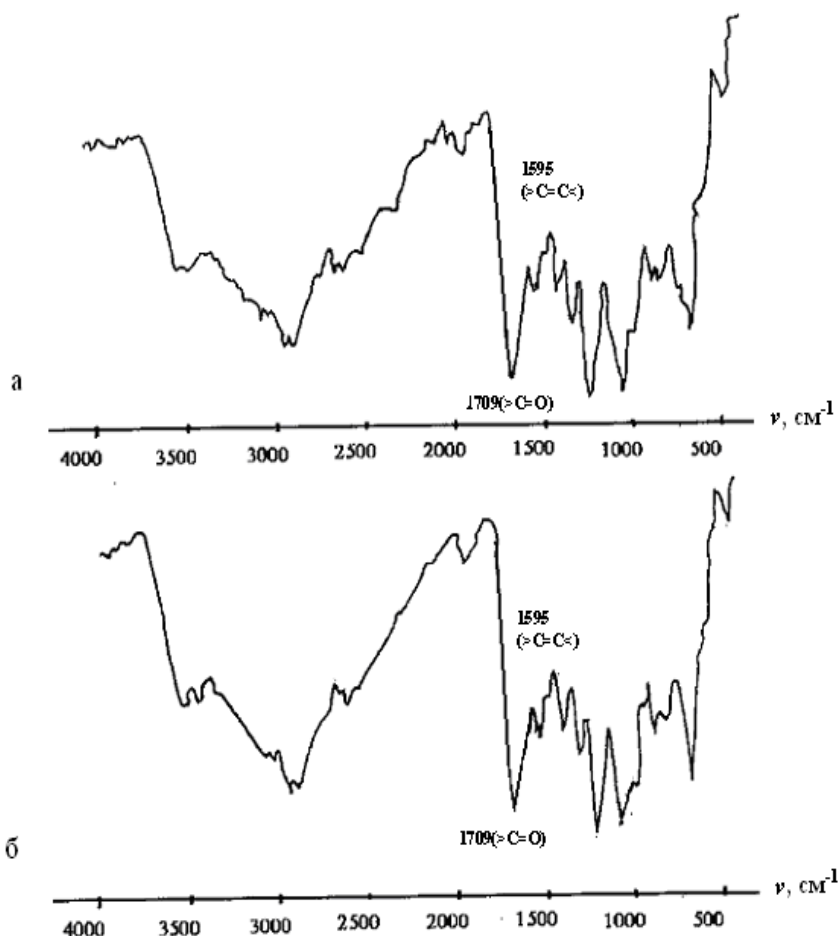


Рисунок 3 - ІЧ-спектри (KBr) плівок ДФТ за наявності $Co(acac)_3$ з концентрацією 3 % у плівках товщиною 35 мкм при температурі активації ініціаторів 298 К і часу активації 300 с: а – до ініціювання; б - через 60 хвилин після УФ-опромінювання. Температура сушіння 358 К

Якщо порівняти дані ІЧ-спектрів (рис. 2 і 3), то бачимо, що зміна інтенсивності смуги поглинання $C=C$, залежить від хімічної будови ініціатора, для одного і того самого терміну отвердіння плівок ДФТ. Так, 27 % конверсії подвійних зв'язків відбувається за 60 хв при отвердінні за наявності АА кобальту (III) (крива 3 рис. 3) і через 75 хв при отвердінні за наявності АА заліза (III) (крива 2 рис. 2). Зміна інтенсивності поглинання характеристичних смуг при 1595 cm^{-1} залежить від проходження конверсії подвійних зв'язків при плівкотворенні і підтверджує, що збільшення швидкості полімероутворення при застосуванні АА кобальту (III), порівняно з АА залізом (III), має місце.

У міру отвердіння плівок загальна характеристика ІЧ-спектрів змінюється. Після досягнення граничної глибини полімеризації в плівках, незалежно від будови електронної оболонки атома металу-ініціатора, спектри мають однаковий вигляд. Відбувається гасіння смуг поглинання по всьому спектру, що може бути пояснено утворенням

тривимірного полімеру і наявністю ацетилацетонатів перехідних металів у полімеру.

ВИСНОВКИ

1 Застосування β -дикетонатів перехідних металів, активованих УФ-опромінуванням як ініціаторів полімеризації α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену, створює ефективну ініціюючу систему для полімероутворення.

2 Визначення конверсії подвійних зв'язків різними методами (броматометричним, ІЧ-спектральним) показує гарний збіг результатів щодо плівкоутворення вінілового олігомера.

SUMMARY

The word is devoted for a questions of research polymerization to ability vinyl oligomer - , -bis(vinyl-o-phthalatethylenoxi)ethylene (DPHT) of presence -diketones transitional metals, for comparison of polymerization oligoester in the presences of other initiators. It is experientally established, thet efficiency of the chemical sewing together , -bis(vinyl-o-phthalatethylenoxi)ethylene initiated - -diketones transitional metals does not concede filmformation DPHT, initiated on air at presence access.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Межиковский С.М., Аринштейн А.Э., Дебердеев Р.Я. Олигомерное состояние вещества. - М.: Наука, 2005. - 252с.
2. Шибанов В.В., Мизюк В.Л., Миляшкевич Е.П. Оценка эффективности фотоиницированной радикальной полимеризации // Журн. орг. хим. - 1982. - Т. 18, № 5. - С. 1113-1117.
3. Низельский Ю.Н. Каталитические свойства -дикетонатов металлов. - Киев: Наук. думка, 1983. - 127с.
4. Салистый С.М., Миронович Л.М., Иващенко Е.Д. Полимеризация дивинил(бис-о-фталат)триэтиленгликоля // Журн. прикл. хим. - 1999. - Т. 72, Вып. 6. - С. 1094-1096.
5. Петрова Л.А., Борисов А.П., Алешин В.В., Махаев В.Д. Твердофазный синтез ацетилацетоната железа (III) при механической активации // Журн. неорг. химии. - 2000. - Т. 45, № 3. - С. 390-394.

Надійшла до редакції 21 лютого 2006 р.