

УКООПСІЛКА
ПОЛТАВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ СПОЖИВЧОЇ КООПЕРАЦІЇ
УКРАЇНИ

Кафедра хімії

МОНОГРАФІЯ

ІВАЩЕНКО Олена Дмитрівна

НІКОЗЯТЬ Юлія Борисівна

УДК 541.64 : 6.085.3

**ДОСЛІДЖЕННЯ
ПЛІВКОТВІРНОЇ ЗДАТНОСТІ ВІНІЛОВОГО ОЛІГОМЕРА**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Полтава – 2008

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	3
ВСТУП.....	4
ГЛАВА 1. ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ НЕНАСИЧЕНИХ ОЛІГОМЕРІВ (огляд літератури)	7
1. Фактори, що прискорюють вільно-радикальну полімеризацію	8
2. β -Дикетонати перехідних металів – ефективні ініціатори радикальної полімеризації	12
3. Полімеризація ненасичених олігомерів та композицій на їх основі.....	21
ГЛАВА 2. ВИБІР ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ВІНІЛОВОГО ОЛІГОЕСТЕРА У ПРИСУТНОСТІ β -ДИКЕТОНАТІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ	41
1. Вплив часу активації ініціаторів на полімеризацію олігоестера	59
2. Дослідження полімеризації α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену залежно від концентрації ініціатора	65
3. Полімеризація олігоестера залежно від природи атома металу β -дикетонатів.....	71
ГЛАВА 3. ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ВІНІЛОВОГО ОЛІГОЕСТЕРА У ПРИСУТНОСТІ β -ДИКЕТОНАТІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ, АКТИВОВАНИХ УФ-ОПРОМІНЮВАННЯМ	78
1. Дослідження кінетики накопичення тривимірного полімеру	84
2. Полімеризація α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену в плівках різної товщини	92

ГЛАВА 4. КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ	
А,Ω-БІС(ВІНІЛ-О-ФТАЛАТЕТИЛЕНОКСИ)ЕТИЛЕНУ	112
1 Плівкотворення композицій олігоестеракрилату і алілового етеру.....	112
2. Плівкотворення композицій вінілового олігоестера і алілового етеру.....	132
3. Застосування α,ω-біс(вініл-о-фталатетиленоксид)етилену для зміцнення гіпсових моделей у стоматології	143
 СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	 149

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

$\text{Fe}(\text{acac})_3$	– ацетилацетонат заліза
$\text{Co}(\text{acac})_3$	– ацетилацетонат кобальту
$\text{Ni}(\text{acac})_2$	– ацетилацетонат нікелю
$\text{Cr}(\text{acac})_3$	– ацетилацетонат хрому
ДФТ	– α, ω -біс(вініл-о-фталатетиленокс)етилену
L_i	– відносне подовження при розриві
$\Gamma_{\text{тр}}$	– вихід тривимірного полімеру
ГПЦ	– гідропероксид циклогексанону
σ_p	– границя витривалості при розтягуванні
$\Gamma_{\text{подв} \cdot \text{гран}}$	– гранична конверсія подвійних зв'язків
I	– ініціатор
$\Gamma_{\text{подв}}$	– конверсія подвійних зв'язків
НК	– нафтенат кобальту
ОВС	– окисно-відновна система
ОЕА	– олігоестеракрилати
ПК	– полімерні композиції
Q	– ступінь набухання
α	– ступінь перетворення подвійних зв'язків
НВ	– твердість за Бринелем
τ_i	– термін індукційного періоду
$\tau_{\text{ТВ}}$	– термін твердіння

ВСТУП

Маючи на ринку хімічної промисловості велику різноманітність полімеризаційноздатних олігомерів, питання збільшення обсягів випуску, покращення якості технології їх виробництва та зниження вартості під час значного вдосконалення фізико-механічних властивостей покриттів на основі полімеризаційноздатних олігомерів залишаються актуальними [1,2].

Полімеризаційноздатні олігомери, серед яких провідне положення займають олігоестеракрилати (ОЕА), звертають на себе увагу з точки зору можливості створення на їх основі сітчастих полімерів. Присутність у молекулах олігоестерів двох або більше подвійних зв'язків пояснює застосування цих сполук як зшиваючих агентів у композиціях різнопланового призначення: для одержання плівкотвірних матеріалів, армованих та дисперсійно-наповнених композиційних матеріалів, компонентів для створення лаків та фарб, клейових та стоматологічних композицій [1,2].

На основі полімеризаційноздатних олігомерів, завдяки високій адгезії до різних типів поверхонь і набуття нетоксичних властивостей після УФ-ініціювання, створено цілий ряд клейових композицій різноманітного призначення: як технічного так і біологічного [1].

В останні роки полімеризаційноздатні олігомери застосовують для виготовлення оптичних виробів. Лінзові растри використовують у вимірювальній техніці, голографії, кінотехніці та телебаченні [1].

Струмопровідні композиції на основі олігомерів знайшли широке застосування у побутовій електроніці: для виготовлення

рідкокристалічних дисплеїв, плат друкованого монтажу високоточних вимірювальних приладів [2,3].

Здатність олігоестерів та композитів на їх основі до полімеризації у м'яких умовах, привело до використання цих сполук у стоматології в якості зубних протезів, штучних зубів і матеріалів для пломбування. Такі полімери задовольняють механічним, біологічним, хімічним та естетичним вимогам до стоматологічних виробів [4].

Для одержання плівкотвірних матеріалів, застосування акрилатів обмежується кисневим гальмуванням твердіння; складністю їх синтезу, відносно високою вартістю, невисокою швидкістю формування полімерних матеріалів. Застосування олігомерів іншого типу, не акрилатного, обмежено, але відомо, що під час окиснювальної полімеризації вінілові олігоестери більш реакційноздатні у порівнянні з метакриловими естерами. Тому, вельми актуальним, є завдання пошуку нових вінілових олігомерів (не олігоестеракрилатів). Але інші типи вінілових олігомерів у літературі зустрічаються рідко.

Перераховані можливості застосування вінілових олігоестерів показують необхідність проведення подальших досліджень пошуку нових ініціюючих систем для прискорення полімероутворення і одержання покриттів з високими фізико-механічними властивостями.

Виходячи з літературних даних, нами проаналізована інформація про полімеризацію олігоестерів, з використанням для прискорення процесу утворення полімеру різних ініціюючих систем. Застосування активації ініціаторів дією УФ-опромінювання дозволяє покращити технологічність виробництва та екологічну безпеку виготовлення виробів. β -Дикетонати перехідних металів, як ініціатори радикальних процесів, можуть

бути активовані УФ-опромінюванням. Цьому питанню в літературі приділено мало уваги і пов'язано це з тим, що для ініціювання радикальної полімеризації вінілових олігоестерів використання β -дикетонатів перехідних металів, активованих УФ-опромінюванням, розпочалося тільки останнім часом.

На кафедрі хімії Полтавського університету споживчої кооперації України розроблений олігомерний матеріал - α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленоксид)етилен і вивчена його полімеризаційна здатність на повітрі у присутності окисно-відновної системи. Вибір цього олігомера обумовлений комплексом цінних якостей, таких, як: доступність синтезу; досягнення високої конверсії та високого виходу тривимірного полімеру; задовільні фізико-механічні показники покриттів на основі олігомера. Застосування інших ініціаторів, таких як β -дикетонати перехідних металів, активованих УФ-опромінюванням, для цього олігомера не досліджено і розвиток цього напрямку є актуальною задачею. Дослідження в теоретичному плані дають змогу перевірити загальні закономірності полімероутворення у присутності β -дикетонатів перехідних металів, встановлені для олігомерів, а в прикладному плані – розширити області застосування вінілового олігоестера.

ГЛАВА 1

ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ НЕНАСИЧЕНИХ ОЛІГОМЕРІВ

(огляд літератури)

Сучасний стан української науки та техніки сприятливий для інтенсивного розвитку хімічній промисловості і зокрема галузі синтезу нових сітчастих полімерів із заданим комплексом властивостей. Але на ринку хімічної промисловості і до нашого часу відчувається дефіцит багатьох видів полімеризаційноздатних мономерів та олігомерів, а інноваційний механізм підприємств потребує самозабезпечення сучасними хімічними матеріалами. Тому в Державній Програмі розвитку хімічної промисловості на 2005-2011 роки одним із пріоритетних напрямків визначено рішення цих проблем - нарощування випуску та постачання на внутрішній ринок первинних полімерів [2].

Основними об'єктами для створення сітчастих полімерів є сполуки, як правило, олігомерної природи, котрі містять у складі молекул подвійні вуглець-вуглецеві зв'язки; здатні полімеризуватися під дією різних факторів з утворенням неплавкого і нерозчинного сітчастого полімеру [3,4].

У промисловому масштабі випускаються полімеризаційноздатні сполуки, що синтезовані на основі реагентів різноманітної хімічної природи:

- кислоти акрилового ряду та її похідні [5];
- алілового спирту та його похідних [6];
- малеїнового ангідриду [7,8];
- естерів [9];
- вініловмісних сполук та ін. [10].

Одними із перспективних полімеризаційноздатних олігомерів є олігоестеракрилати (ОЕА) [11]. Високі декоративні і захисні показники покриттів на основі ОЕА сполучаються з невисокою

швидкістю твердіння при низьких температурах, наявністю кисневого гальмування твердіння, складністю синтезу і високою вартістю. При обмеженому виробництві олігоестеракрилатів в Україні існує потреба організації виробництва нових ненасичених полімеризаційноздатних речовин. Питання пошуку ефективних ініціюючих систем для прискорення полімеризації вінілових олігомерів, альтернативних олігоестеракрилатам, які б при незначній вартості мали вдосконалені фізико-механічні властивості, залишається вельми актуальним [2,12].

1.Фактори, що прискорюють вільно-радикальну полімеризацію

Подвійні зв'язки, які розміщені на кінцях молекул вінілових олігомерів, надають можливість утворювати полімери, які зшиті між собою гнучкими олігомерними блоками. Направлена зміна хімічної будови та розмірів олігомерного блоку, створює можливості для надання полімерному комплексу необхідних властивостей. Оскільки функціональність молекул вінілових олігомерів більше трьох, то в результаті полімеризації формується тривимірний полімер [13].

Полімеризація вінілових олігомерів, як правило, відбувається за вільно-радикальним механізмом. Механізм вільно-радикальної полімеризації включає стадії ініціювання, росту ланцюга, передачі на ланцюг та обрив [14,15].

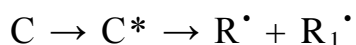
Утворення первинних радикалів на стадії ініціювання можна викликати різноманітними факторами, наприклад, нагріванням (термічна полімеризація). Під час термічної полімеризації олігоестерів виникають утруднення пов'язані з тим, що не завжди відбувається 100 % перетворення подвійних зв'язків. Також у

зразках утворюються мікрошпарини. Це обумовлено наявністю значної напруги, яка виникає в процесі полімеризації. Питання термopolімеризації вінілових олігомерів досліджено досить повно [16].

При термічному ініціюванні, як правило, спостерігається вплив кисню, який може виконувати роль як ініціатора, так і інгібітора. Тому термічне ініціювання в “чистому виді” рідко відбувається ефективно [13,16].

Утворення радикалів можливо викликати дією світла (фотополімеризація) [17,18]. Процес фотоініційованої полімеризації у більшості випадків активують за допомогою фотоініціаторів, які чутливі до дії УФ-опромінювання та фотосенсибілізаторів. При цьому енергія активації процесу суттєво знижується [19].

До фотоініціаторів відносять сполуки, які під дією світлового випромінювання переходять в електронно-збуджений стан і далі, внаслідок гомолізу, розкладаються на вільні радикали, які ініціюють процес полімеризації:

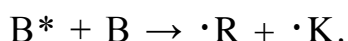
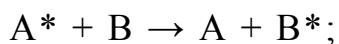
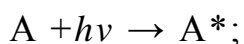


Фотоініціатори вільно-радикальної полімеризації є фотохімічно нестійкими сполуками, ефективність яких, головним чином, обумовлена різною властивістю поглинання в різному діапазоні довжин хвиль, що визначає їх практичне застосування [20-22].

При фотоініціюванні процесів полімеризації певне значення відіграють фотосенсибілізатори. Як фотосенсибілізатори частіше використовують бензофенон та його похідні, а також фарбники [23,24]. Фотоактивація молекул приводить до фотохімічних перетворень. Під впливом УФ-опромінювання і температури

спочатку розриваються валентні зв'язки і утворюються радикали, які далі вступають в "темнові" елементарні реакції [25].

Під час фотосенсибілізації, ініціювання процесу полімеризації відбувається через поглинання кванта світла сенсibilізатором та передачі енергії фотозбудження до сполуки, яка в активованому стані здатна утворювати радикали:



A – сенсibilізатор, B – сполука, яка здатна утворювати радикали ($\cdot R$ та $\cdot K$).

Процес фотосенсибілізації залежить від багатьох факторів, серед яких більш вагомими є: характер фотофізичного стану збудженої молекули сенсibilізатора; природа проміжного стану, утвореного в результаті реакції збудженої молекули сенсibilізатора з мономером, розчинником; а також природа реакційного середовища. Фотосенсибілізація кетонами відбувається головним чином по окисно-відновному механізму, за рахунок відриву атома водню, а також по механізму розщеплення фотосенсибілізаторів [26].

Як джерело УФ-опромінювання під час твердіння фотополімерних композицій частіше всього використовують ртутні лампи. Залежно від тиску газу під час роботи лампи поділяють на три типи: низького (0,133-1,33 Па); середнього (від 10^5 до $3 \cdot 10^5$ Па) та високого (до десятків МПа) тиску [17]. Для фототвердіння лакофарбових матеріалів у присутності кисню повітря використовують лампи високої інтенсивності - ДРТ [19,27].

Можливо, також, радіаційно-хімічне ініціювання. Активні центри, які викликають полімеризацію, виникають під дією електричного струму [28]. Умови ініціювання полімеризації дво -

трикомпонентних складів, які містять реакційноздатні олігомери та ініціатори під впливом ХеСІ-лазера досліджувались у роботі [23]. Як реакційноздатні олігомери використовували олігокарбонатдиметакрилат, триетиленгікольдиметакрилат (ТГМ-3), епоксикакрилатний олігомер.

Але частіше полімеризацію олігомерів вінілового типу проводять у присутності радикально-ланцюгових ініціаторів та окисно-відновних систем, типу пероксид-третинний амін, гідропероксид металу змінної валентності і т.п [29,30].

В роботі [30] Дослідженозакономірності поведінки за умов термо- та фотоініційованої радикальної полімеризації нових біфункціональних мономерів з тетрагідрофталімідними та малеїмідними фотоактивними фрагментами. У разі фотоініційованої полімеризації за кімнатної температури та низьких інтенсивностях опромінення полімеризація проходить виключно за метакрилоїльним зв'язком, залишаючи вільними подвійні зв'язки імідних циклів у бічних ланцюгах.

Ініціатори в умовах полімеризації легко розпадаються на вільні радикали. Серед ініціаторів найбільше розповсюдження отримали сполуки пероксидної природи (пероксид водню, пероксид бензоїлу, гідропероксид бутилу), азо- та діазосполуки (динітрил азодіазомасляної кислоти, теразени), ефективність яких проявляється при температурних інтервалах 220-400 К [31-33].

Розклад ініціаторів можна викликати не тільки нагріванням (термоініціатори), але і дією світла (фотохімічні ініціатори), електричного струму, іонізуючого опромінювання [13,23,28].

Фотохімічний спосіб ініціювання дає можливості проводити процес у м'яких умовах та з високою ефективністю. Але в літературі є лише обмежені відомості про фотоініційовану

полімеризацію олігомерів не акрилатного типу за участю ацетилацетонатів.

2. β -Дикетонатів перехідних металів – ефективні ініціатори радикальної полімеризації

Проблема розробки ефективних ініціаторів для твердіння полімерних композицій в сьогоденні є досить актуальною. Тому в межах вирішення цієї задачі відбувається пошук нових органічних сполук для використання їх, як ініціаторів, процесів полімеризації. Одними із таких ініціаторів нового типу є β -дикетонати перехідних металів.

Комплекси β -дикетонатів перехідних металів застосовують у процесі полімеризації вінілових та дієнових мономерів, альдегідів та оксидів алкіленів, у реакціях поліконденсації [34-36]. Перевагою β -дикетонатів перехідних металів як ініціаторів, в порівнянні з пероксидними, є їх відносна доступність та висока стійкість при зберіганні.

β -Дикетонати перехідних металів мають певні практичні властивості, які обумовлюють використання їх як каталізаторів процесів окиснення, приєднання. Термічна стабільність β -дикетонатів є головним фактором використання їх під час ініціювання полімеризації для одержання покриттів.

Поява β -дикетонатів перехідних металів, функціоналізованих ненасиченими замісниками [35], відкрила новий шлях синтезу металовмісних полімерів, що дасть змогу формувати складні полімерні сітки з іонами металу у вузлі зшивання в умовах радикального ініціювання. Виходячи з актуальності дослідження полімеризації вінілових олігоестерів в присутності β -дикетонатів, ми маємо на меті оглянути сучасну літературу, присвячену

полімеризації ненасичених сполук, і зосередитися на одержанні покриттів з високими фізико-механічними властивостями.

Висока каталітична активність та селективність дії ініціаторів обумовлена можливістю варіювання як природою центрального атома метала, так і органічного ліганду, а також властивістю до додаткової координації з електронодонорними сполуками [37].

Так, триацетилацетонат мангану (III), як самостійно, так і у складі з електронодонорними домішками, характеризується виключною активністю та селективністю по відношенню до полімеризації нуклеофільних мономерів. Донорно-акцепторна взаємодія в реакційній системі, в деяких випадках, супроводжується зміною реакційної здатності мономерів та радикалів, що забезпечує можливість реалізації процесів (со)полімеризації за координаційно-радикальним механізмом [37,38]. Відмінні експлуатаційні властивості триацетилацетонату мангану (III) і наявність промислового виробництва сприяють його використанню при створенні ефективних методів одержання полімерних матеріалів із заданими властивостями [38].

Найбільш поширені β -дикетонати металів, які утворюють комплекси з найпростішим β -дикетоном - ацетилацетоном. Відомо багато способів їх добування. Так, при взаємодії солей перехідних металів з ацетилацетоном у водних або водно-органічних розчинах одержують відповідні β -дикетонати перехідних металів, при цьому відбуваються процеси гідролізу, продукти якого вміщують сольватуючий розчинник (воду). Крім того, утворюються великі кількості рідких відходів [39,40].

Методи синтезу β -дикетонатів перехідних металів залежать від природи вихідних речовин: гідроксиду метала з β -дикетоном; β -дикетонату натрію з солями перехідних металів; β -дикетону з

солями перехідних металів у присутності гідроксиду амонію; β -дикетону з йонами металів під час їх утворення; β -дикетону з оксидами перехідних металів [41-46].

Незважаючи на те, що методи добування β -дикетонатів перехідних металів відомі давно, розробки нових методів синтезу продовжуються [47].

Широко розповсюджений електрохімічний синтез [48,49] та механосинтез ацетилацетонатів d-металів [50,51]. Але всі можливості механосинтезу для добування комплексних сполук ще вивчені недостатньо. Так [52], встановлено, що під час механічної активації сумішей твердих хлоридів d-металів з ацетилацетонатом натрію у відсутності розчинника відбувається реакція обміну, яка призводить до утворення ацетилацетонатів d-металів. Усі реакції проводять при однакових умовах. Тривалість механічної активації близько 2 годин, вихід продукту реакції, залежно від природи солі, складає від 30 % до 80 %. Продукти виділяють з реакційної суміші возгонкою у вакуумі. Під час збільшення інтенсивності механічного впливу (збільшення частоти та амплітуди коливань), в деяких випадках спостерігалось різке прискорення реакції.

На відміну від традиційних методів синтезу ацетилацетонатів d-металів [37], у результаті твердофазного синтезу утворюються несольватовані продукти з одночасним зменшенням відходів. Отже, механохімічні методи синтезу - є основою для створення більш ефективних, в екологічному відношенні, способів виробництва β -дикетонатів перехідних металів.

Фотоелектронні спектри та електронна будова деяких ацетилацетонатів 3d-металів досліджені в багатьох роботах [53-55]. Але більш повні дані щодо результатів дослідження фотоелектронних спектрів ацетилацетонатів представлені у

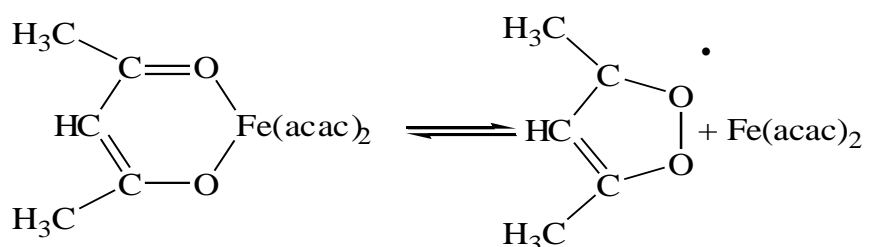
роботах [56,57]. Значна леткість ацетилацетонатів перехідних металів викликає певну цікавість до вивчення їх термічних властивостей. Перші спроби [58,59] вивчення процесу розкладу ацетилацетонатів перехідних металів та встановлення факторів, які визначають термічну поведінку металів, довели складний та різноплановий характер розкладу ацетилацетонатів типу $M(acac)_2$, де M : Mn, Co, Ni, Cu, Zn. Такий різноплановий характер розкладу неможливо пояснити, керуючись звичайним рядом стійкості комплексних сполук цих елементів ($Mn < Co < Ni < Cu > Zn$) [60-62]. Нееквівалентність β -дикетонатних груп у полі-мерних молекулах, визначає характер відщеплення β -дикетонів.

Хід термічного розкладу ацетилацетонатів установлений у роботі [63]. Усі гідрати ацетилацетонатів відщеплюють молекулу води в інтервалі 70-100°C. Зміна температур дегідратації у ряду $Zn < Co < Ni$ співпадає зі стійкістю вихідної конфігурації. З іншого погляду, збільшення температури дегідратації у ряду $Mn < Co < Ni$ пов'язано із зменшенням відстані $M - O(H_2O)$ у молекулах дигідратів, які дорівнюють 2,26; 2,23 та 2,14Å, відповідно [63,64].

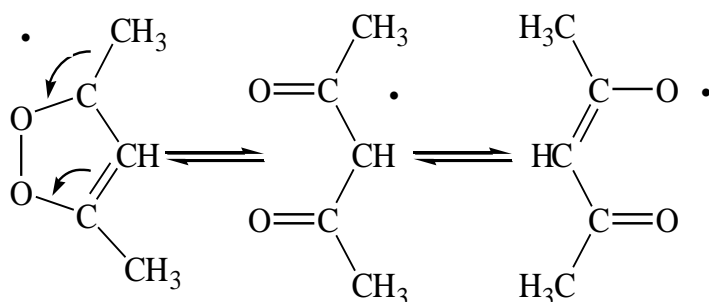
Сучасні мас-спектрометричні дослідження газоподібних продуктів розкладу деяких ацетилацетонатів перехідних металів ще раз підтвердили, що процес відбувається з виділенням ацетилацетону [65]. Усі не гідратовані ацетилацетонати, крім ацетилацетонату мангану (II) при температурі 120-160°C сублімують, причому сублімація виявляється найбільш чітко у ацетилацетонату кобальту (II) та ацетилацетонату цинку (II). Відомо [66], що в парах ацетилацетонати Co та Zn мають тетраедричну будову, а Cu та Ni - плоску. На цій стадії сполуки існують у вигляді мономерів. При подальшому збільшенні температури починається полімеризація ацетилацетонатів. Так, як октаедр являє собою найбільш стійку конфігурацію для

ацетилацетонату нікелю (II), то полімеризація супроводжується виділенням тепла. Відсутність екзотермічного ефекту у ацетилацетонату кобальту (II) пояснюється невеликою перевагою виходу енергії при переході тетраедр - октаедр. Затвердіння розплаву ацетилацетонату цинку (II) при 140° С, яке супроводжується зменшенням сублимації, пояснюється полімеризацією. Перехід тетраедричного мономера ацетилацетонату цинку (II) у тример відбувається з поглинанням тепла. Процес полімеризації за участю ацетилацетонату мангану (II) відбувається одночасно з його дегідратацією. Ацетилацетонат міді виявляє стійкість плоскої молекули та не виявляє рис процесу полімеризації [66].

Механізм розкладу ініціатора ацетилацетонату заліза (III) наведено в роботі [37]. Розпад $\text{Fe}(\text{acac})_3$ відбувається з утворенням $\text{Fe}(\text{acac})_2$ та вільного стабільного радикала:



який може існувати або в С-, або в О- формі:



Утворення радикалів пояснюється тим фактом, що ряд активності ацетилацетонатів різних металів під час полімеризації антибатний ряду їх термічної стійкості [37].

Про одержання радикалів при розкладі ацетилацетонатів мова йде в роботах, систематизованих в огляді [67].

Відомо, що першими продуктами термічного розкладу твердих ацетилацетонатів при температурі 400°C є метал та ацетилацетонат-ні радикали. Полімеризація мономерів в розчинах у присутності β -дикетонатів за радикальним механізмом відбувається при температурах, значно нижчих. Прямі експериментальні підтвердження утворення вільних радикалів отримані авторами робіт [68]: при УФ-опромінюванні спиртового розчину ацетилацетонату мангану (III) в атмосфері кисню. Опромінювання розчинів приводить до виявлення багатокомпонентного сигналу, який належить сполукам Mn (II). В області g -фактора вільного електрона автори спостерігали додатковий сигнал, головним компонентом якого була вузька синглетна лінія. Сигнал належить вільним радикалам, які утворюються в результаті фотопереносу електрону з координованого ліганду на центральний атом.

Розклад ацетилацетонатів на початковому етапі відбувається з відщепленням ацетилацетону. Розклад трисацетилацетонату мангану (III) супроводжується відщепленням трьох молекул ацетилацетону із тримера, але сполука, яка утворюється - нестійка і відразу продовжує розкладатися з одночасним окисненням йону Mn^{II} . На першій стадії розкладу трисацетилацетонату кобальту відщеплюється чотири молекули ацетилацетону з подальшим руйнуванням проміжної сполуки та окиснення йону Co^{III} . Перша стадія розкладу трисаце-тилацетонату нікелю (II) відбувається з відщепленням двох молекул ацетилацетону. Сполука, яка

утворюється, стійка при 220°C. Хід розкладу ацетилацетонату цинку (II) встановити важко, оскільки процес сублімації значно накладається на процес розкладу. Ацетилацетонат міді відрізняється найбільшою термічною стійкістю, але і в цьому випадку розклад відбувається з відщепленням ацетилацетону. Різноманітний характер термічного розкладу біс-ацетилацетонатів елементів першого перехідного періоду можна пояснити їх спрямованістю до полімеризації, а також стійкістю будови полімерів, які утворюються [69].

β -Дикетонати перехідних металів використовують як ініціатори радикальної полімеризації ненасичених сполук досить недавно. Під час полімеризації вінілових та дієнових мономерів при температурному режимі вище 373 К β -дикетонати виступають джерелом вільних радикалів [37]. В роботах Арнет та Мендельсона [70] вперше висловлено думку про те, що утворення радикалів при нагріванні β -дикетонатів перехідних металів пов'язане з гомолітичним розкладом хелатного циклу. Радикальна полімеризація ненасичених сполук відбувається при температурах 313 - 353 К. Більш детальне вивчення механізму утворення вільних радикалів наведено в [71,72].

Полімеризація ненасичених сполук у присутності β -дикетонатів перехідних металів, активованих УФ-опромінуванням, вивчена недостатньо. Пов'язано це з тим, що дослідження фото-хімічних властивостей β -дикетонатів розпочалося не так давно [73-75], а використання їх для ініціювання радикальної полімеризації вінілових олігомерів - тільки останнім часом [76-78]. Установити механізм фотоініціювання полімеризації у цьому випадку непросто, оскільки існують три шляхи протікання реакції у системі: ради-

кальна полімеризація [68,71], йонна полімеризація, циклодимеризація завдяки фотозбудженню комплексу [76,79].

При фотоініційованому зшиванні ненасичених зв'язків у полімері у присутності хелатів металів можна передбачити протікання реакції за радикальним механізмом, про що свідчать дослідження фотолізу ацетилацетонату мангану (III) та ацетилацетонату кобальту (III) у розчинах мономерів (стиролу та метилметакрилату), а також дослідження радикалоутворення при УФ-опромінюванні ацетилацетонату мангану (III) в етанольному склі (77 K) і полімерних композиціях. На користь радикального механізму фотоініціювання свідчать дослідження фотолізу ацетилацетонату мангану (III) та ацетилацетонату кобальту (III) у розчинах мономерів, а також дослідження радикалоутворення при УФ-опромінюванні полімерних композицій у роботах [77]. Описана реєстрація сигналів від вільних радикалів при зшиванні модифікованого полівінілового спирту у присутності етилацетоацетату міді [77]. Механізм радикалоутворення при УФ-ініційованому зшиванні модифікованого полівінілового спирту, що містить дикетонати металів міді, нікелю, кобальту, заліза розглянуто в роботі [78].

Дослідження плівок методом ЕПР при кімнатній температурі на радіоспектрі PE-1306 надало можливість зафіксувати сигнал від макрорадикалу, який є фрагментом полімерного ланцюга зшитого полівінілметоксиметакриламиду (ПВММА), будова якого була розглянута в [80]. Інтенсивність сигналу зростає зі збільшенням часу експонування плівки і зберігає сталу величину протягом кількох місяців після опромінювання. Зафіксований сигнал ЕПР відрізняється від описаних у літературі [37] сигналів радикалів ацетилацетону, що утворюється під час фоторозкладу комплексів ацетилацетонатів перехідних металів.

Дослідження полімеризації вінілових сполук, яка ініціюється β -дикетонатними комплексами перехідних металів, показало, що полімеризація відбувається, в основному, за радикальним механізмом [37,71]. Причому встановлено, що використання активаторів донорного типу дозволяє значно збільшити ініціюючу активність комплексів у процесі полімеризації. Вивчено кінетику радикалоутворення під час термолізу триацетилацетонату мангану з активаторами бутиламіном та диметилсульфоксидом у середовищі метилметакрилату й вінілацетату методом ЕПР. Дослідження показали значне прискорення утворення радикалів та високу ефективність виходу радикалів із зазначеними активаторами [81].

Вивчено вплив активаторів на кінетичні характеристики полімеризації метилметакрилату та вінілацетату з використанням триацетилацетонатів мангану, хрому, заліза, кобальту. По ініціюючій активності β -дикетонати утворюють такий ряд: триацетилацетонат мангану > триацетилацетонат кобальту > триацетилацетонат заліза > триацетилацетонат хрому [81]. Відомостей про сополімеризацію вінілових олігомерів, яка ініційована зазначеними комплексами, в літературі недостатньо [81,82].

Досліджено [82] особливості полімеризації вінілових олігомерів, яка ініційована β -дикетонатами перехідних металів у присутності активаторів. По ініціюючій активності досліджені β -дикетонати перехідних металів утворюють ряд: ацетилацетонату мангану (III) > ацетилацетонату кобальту (III) > ацетилацетонату заліза (III) > ацетилацетонату хрому (III). Найбільша активуюча дія характерна для диметилсульфоксиду, етилендіаміну та бутиламіну, використання яких дозволяє збільшити ефективну швидкість полімеризації у 2-5 разів. Таке значне прискорення

процесу полімеризації дає можливість проводити полімеризацію метилметакрилату, яка ініціюється ацетилацетонатом мангану (III) з активатором при температурі 30-40°C.

Досліджена кінетика фотоініційованої полімеризації гліцидилметакрилату в масі у присутності β -дикетонатів ацетилацетонату мангану (II), ацетилацетонату кобальту (III) та ацетилацетонату ванадію (II) [83]. Проведена радикальна полімеризація стиролу та метилметакрилату, ініційована цими сполуками у температурному інтервалі 50-80°C. Показано, що хелати нікелю (II) та міді (II) мають малу ініціюючу активність і тому подальші дослідження проводились з хелатами кобальту (II). Залежність швидкості полімеризації від концентрації ініціатора проходить через максимум, що свідчить про гальмування, при зростанні концентрації сполуки. Визначена кількість металу у полімері свідчить про кополімеризацію β -дикетонатів з вініловим мономером [84].

Використання β -дикетонатів перехідних металів, активованих УФ-опромінюванням, дозволяє отримувати захисні покриття у відносно м'яких умовах полімеризації: при низьких температурних режимах. Однак, дуже мало присвячено уваги використанню β -дикетонатів перехідних металів як ініціаторів радикальної полімеризації, активованих УФ-опромінюванням. Відомо лише одиничні публікації [68]. В зв'язку з цим, дослідження ініціюючої здатності ацетилацетонатів перехідних металів, активованих УФ-опромінюванням, є цікавим та актуальним.

3. Полімеризація ненасичених олігомерів та композицій на їх основі

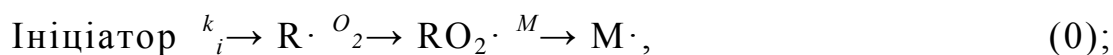
Олігоестери легко вступають у реакції полімеризації по подвійним зв'язкам. Теоретичні засади дослідження полімероутворення вінілових сполук були закладені ще в 30-і роки. Штаудінгер вперше виділив та ідентифікував поліпероксид – первинний продукт окиснення 1,1-дифінілетилєну [85]. У 1946 році були одержані А.А. Берліним найбільш розповсюджені вінілові олігомери – олігоестеракрилати і пізніше було створено їх промислове виробництво [13].

У промислових масштабах випускається небагато олігоестеракрилатів: диметакрилаттриєтиленгліколю (ТГМ-3); диметакрилат(біс-єтиленгліколь)фталат (МГФ-1); диметакрилат(біс-єтиленгліколь)фталат (МДФ-1); диметакрилат(біс-триєтиленгліколь)фталат (МГФ-9); тетраметакрилат(біс-гліцерин)фталат (ТМГФ-II); гексаметакрилат(біс-пентаєритрит)адипінат (1-7). Відомі також і інші типи акрилових олігомерів: олігокарбонатакрилати; олігоуретанакрилати; олігоалкіленакрилати. При всій різноманітності акрилових олігомерів твердіння їх здійснюється за рахунок тривимірної радикальної полімеризації по акриловим залишкам за спільним механізмом [2,4].

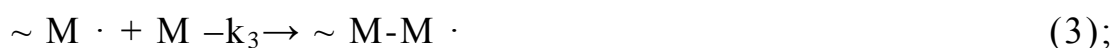
Найбільш детально вивчена окиснювальна полімеризація олігоєстерів, ініційована окисно-відновними системами [31,32,85]. Дослідження окиснювальної полімеризації олігоєстерів проводилось за такими напрямками: окиснення на малих глибинах перетворення, полімеризація у блоці і розчині у присутності кисню, окиснення у процесі полімероутворення, полімеризація при плівкотворенні [3].

Під час полімеризації у плівках в умовах контакту з повітрям вагоме значення має процес окиснення, який відбувається за схемою 1.1:

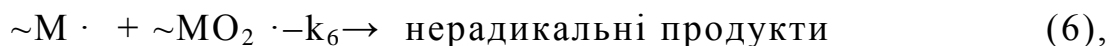
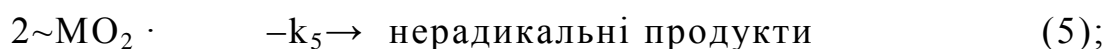
ініціювання:



продовження ланцюга:



обрив ланцюга:



де М – мономер; k_i – константа швидкості ініціювання;

k_1 – константа швидкості взаємодії мономерного радикалу з киснем;

k_2 – константа швидкості взаємодії пероксидного радикалу мономеру з мономером;

k_3 – константа швидкості взаємодії мономерного радикалу з мономером;

k_4 – константа швидкості обриву ланцюга при взаємодії двох мономерних радикалів;

k_5 – константа швидкості обриву ланцюга при взаємодії мономерного і пероксидного радикалів;

k_6 – константа швидкості обриву ланцюга при взаємодії двох пероксидних радикалів [85].

Мономерні пероксиди та гідропероксиди, які утворилися, в свою чергу, ініціюють полімеризацію олігоестеракрилатів [86-88].

Ініціювання радикально-ланцюгового процесу окиснювальної полімеризації відбувається по реакціям зародження та виродження розгалуженнях ланцюгів, а також під час термічного розпаду ініціаторів та під дією опромінювання високих енергій [89].

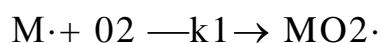
В технології органічних покриттів застосовують, в основному, олігоестеракрилати, що містять залишки метакрилової кислоти (ОЕА). Окиснювальна полімеризація цих речовин вивчена найбільш детально. Дослідження проводились за такими напрямками [85]: окиснення на малих глибинах перетворення, полімеризація у блоці і розчині у присутності кисню, окиснення у процесі плівкотворення, полімеризація при плівкотворенні.

Окиснення на малих глибинах перетворення, коли впливом. Для полімеризації ОЕА зростання початкової швидкості полімеризації із збільшенням в'язкості середовища пояснюють [87] перебігом реакції обриву ланцюга у дифузійній області. Із збільшенням в'язкості зменшується швидкість дифузії, зменшується константа швидкості обриву ланцюга і, як наслідок, зростає швидкість полімеризації. Однак для окиснення таке пояснення не дуже підходить. Справа в тому, що реакція взаємодії полімерних радикалів лімітується сегментальною дифузією [89]. Для радикалів $MO_2\cdot$ сегментальна дифузія не може лімітувати, тому що сегментальна рухомість поліпероксидного ланцюга набагато вище за рахунок «шарнірних» зв'язків $-O-O-$ і швидкість взаємодії $MO_2\cdot$ визначається швидкістю хімічної реакції. Не виключено, що величина k_6 зменшується за рахунок впливу стеричного фактора (збільшення розгалуженості поліпероксидного радикалу при переході від ТГМ-3 до МПА) та збільшення електростатичного відштовхування між реакційними центрами [88].

Дослідження полімеризації олігоестеракрилатів у блоці і розчині у присутності кисню дозволили стверджувати про інгібування полімеризації ОЕА киснем. Коли полімеризувався ОЕА, насичений киснем, спостерігався індукційний період полімеризації тривалістю t_i . Тривалість індукційного періоду

збільшувалась із збільшенням парціального тиску кисню (P_{O_2}) і зменшувалась при зростанні концентрації розчину ОЕА, величини $k_2/k_6^{0.5}$ і кореня квадратного із величини швидкості ініціювання ($W_i^{0.5}$). Добуток величин, обернено пропорційних τ_i , це швидкість окиснення ОЕА ($W_{O_2} = k_2/k_6^{0.5} [M] W_i^{0.5}$ [4]). Тобто, $\tau_i \approx P_{O_2}/W_{O_2}$. Фізичний сенс знайденої закономірності можна пояснити такими міркуваннями.

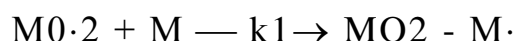
Кисень, в силу своєї будови ($O=O$), дуже швидко реагує з алкільними радикалами



Константа швидкості цієї реакції (k_1) складає $1 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^8$ (л/моль·с)^{0.5} [16], що близько до константи швидкості рекомбінації вільних радикалів і значно вище, ніж константа швидкості продовження ланцюга у полімеризації.

$M \cdot + M \xrightarrow{k_3} M-M \cdot$, де $k_3 \sim 1 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^3$ (л/моль·с)^{0.5} [85].

Отже, при наявності у системі кисню, практично всі вільні алкільні радикали перетворюються у пероксидні ($MO_2 \cdot$). Реакційна здатність пероксидних радикалів по відношенню до подвійного зв'язку значно нижча, ніж алкільних. Константа швидкості реакції



становить всього $1 \div 10$ (л/моль·с)^{0.5}. Тому у присутності кисню швидкість витрачання подвійних вуглець-вуглецевих зв'язків олігоестеракрилату різко падає і це фіксується як індукційний період полімеризації. Насправді, полімеризація не припиняється, а приймає характер кополімеризації з киснем. Явище це отримало назву кисневого інгібування.

Ступінь кисневого інгібування можна оцінити по відношенню константи полімеризації ($k_3/k_4^{0.5}$) до константи

окиснення ($k_2/k_6^{0.5}$). Величина $k_3 \cdot k_6^{0.5} / k_2 \cdot k_4^{0.5}$ при 323 К становить для різних мономерів: стирол - 1,09; акрилонітрил - 27,7; метилметакрилат - 56,4; вінілацетат - 440; метилакрилат - 2275 [88]. Стосовно стиrolу важко говорити про «кисневе інгібіювання», швидкості взаємодії із стиrolом алкільних і пероксидних радикалів майже не відрізняються. Що стосується бутадієну - 1,3 або хлоропрену, то для них $k_2 > k_3$ [85]. Тобто, для полімеризації цих сполук кисень виступає не інгібітором, а скоріше «активатором». Очевидно, що тип подвійного зв'язку буде дуже суттєво впливати на плівкотвірні властивості вінілового олігомеру.

З точки зору збільшення швидкості формування покриттів, краще застосовувати олігомери з меншим ступенем кисневого інгібіювання. Тоді кращими «кандидатами у плівкотвірні речовини» будуть олігомери типу хлоропрену, бутадієну-1,3 або стиrolу (за умови збереження характеру подвійних зв'язків).

У зв'язку з великими синтетичними утрудненнями такі речовини досі не одержані. Можуть заперечити, що рідкі каучуки як раз і є олігомерами бутадієну. Однак, це невірно; у бутадієні-1,3 вінілова група $H_2C=CH-$ активована спряженням з подвійним зв'язком. А в олігомерах бутадієну (рідких каучуках) такого спряження, як правило, немає. Якщо ж у складі рідкого каучуку і є групи



то подвійні зв'язки у них двозаміщені (стерично утруднені) і від них важко очікувати на таку ж активність, як у бутадієні -1,3.

Робились активні спроби одержати олігомери стиrolу шляхом його хлорметилювання з наступною конденсацією продукта з олігомерними спиртами. Виявилось, що хлорметилювання стиrolу при дії формальдегіду і хлористого

водню проходить за подвійним зв'язком, а не в бензольне кільце. Що стосується мономерів з більшим, ніж у метакрилатів, ступенем кисневого інгібування, то в одержанні олігомерів на їх основі не вбачали будь-якого сенсу. Вважалось, що з огляду на дуже великий ступінь кисневого інгібування, вони будуть гіршими плівкотвірними речовинами, ніж олігомерні метакрилати. Однак дані про кисневе інгібування в олігомер-мономерних композиціях типу ненасичених поліестерних лаків [90-93] свідчать зворотне: кисневе інгібування стироловмісних лаків більше, ніж тих, що містять метакрилати (ТГМ-3).

Пізніші дослідження [94-97] механізму окиснення 1, 2 - дизаміщених похідних етилену, які виявили відмінності між окисненням вінілових сполук і малеїнатів (фумаратів), створили теоретичні передумови для дослідження окиснювальної полімеризації в олігомермономерних композиціях. Дослідження, проведені на модельних мономерних системах [99-107], виявили механізм процесу настільки відмінним від описаного вище, що навіть сам термін «кисневе інгібування» у поліестерових лаках має інший сенс. Таким чином, протиріччя було усунене. Однак питання про кращий тип подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку у вініловому олігомері для плівкотворення так і не було вирішене. Мабуть, його і не можна вирішити, виходячи лише із співвідношення констант. Необхідна додаткова інформація про стабільність відповідних поліпероксидів в умовах плівкотворення.

В ході дослідження полімеризації ОЕА у блоці і розчинах була виявлена структурна неоднорідність рідкої фази олігоестеракрилатів. При визначенні ефективності ініціювання у середовищі ОЕА інгібіторним методом була встановлена суттєва залежність константи ініціювання від природи середовища не тільки для пероксиду бензоїлу, але й для динітрилу азо(біс-

ізомасляної) кислоти [103-106], що є нетривіальним. Це виявилось зумовленим наявністю асоціатів у рідкій фазі ОЕА. Асоціація характерна не тільки для олігоестеракрилатів, але й для мономерних метакрилових естерів. Різниця полягає лише в більшій стійкості асоціатів у рідкій фазі ОЕА.

Виникненням індукційного періоду не вичерпується вплив кисню на полімеризацію акрилових олігомерів. Розчинений кисень впливає на полімеризацію і після закінчення індукційного періоду. Кінетика полімеризації у присутності кисню отримується дещо іншої форми, неначе в присутності слабого інгібітору, подібного до тринітротолуолу. Це пояснюється накопиченням в олігомері поліперексиду під час індукційного періоду. В кінці індукційного періоду концентрація кисню в олігомері падає (за рахунок протікання окиснення) і починає протікати гомополімеризація. Оскільки метакриловий поліпероксид відносно малостійкий, то вже в кінці індукційного періоду в олігомері є продукти розкладу поліперексиду - карбонільні сполуки та спирти.

Мабуть, ці продукти розкладу є слабкими інгібіторами, що й обумовлює спотворення кінетичної кривої у присутності кисню. Дослідження окиснення в процесі плівкотворення (на великих глибинах перетворення) проводилось на циркуляційній волюмометричній установці [107]. Порівняно з волюмометричною установкою для дослідження окиснення на малих глибинах перетворення [112] в ній є ряд суттєвих конструктивних відмінностей: циркуляційний насос, охолоджені ($\approx 200\text{K}$) пастки для конденсації летючих продуктів окиснення, роз'ємний реактор для установки підкладок з плівками.

В ході досліджень отримані криві глибини окиснення (Go_2 , моль/л) при плівкотворенні. Граничні глибини окиснення збільшуються з підвищенням парціального тиску кисню (Po_2),

зменшенням температури та товщини плівки. Процес окиснення розвивається автокаталітично, причому ступінь автокаталізу зростає із збільшенням P_{O_2} , температури і молекулярної функціональності олігомеру і зменшується з ростом товщини плівки. Початкові відрізки залежності G_{O_2} від часу співпадають у плівок різної товщини. З підвищенням парціального тиску кисню довжина співпадаючих відрізків збільшується.

Ці особливості окиснення при плівкотворенні були пояснені на основі уявлень про пошаровий механізм плівкотворення ненасичених сполук (пошарова модель окиснювальної полімеризації)[113-115].

Суть механізму полягає в наступному. У початковий період окиснювальної полімеризації (співпадаючі відрізки кривих), вона проходить у кінетичному режимі. Це означає, що швидкість поглинання кисню у плівці (W_{O_2}) менше швидкості дифузії кисню у плівку (W_q). Процес розвивається автокаталітично: з накопиченням у плівці полімерних пероксидів зростає в'язкість субстрата і падає ефективна константа обриву ланцюга (k_6), що приводить до зростання величини W_{O_2} . В той же час швидкість дифузії падає ($W_q \approx P_{O_2}/\eta \cdot l^2$, де η - в'язкість, l - шлях дифузії).

Врешті - решт, у шарі плівки, що прилягає до підкладки (найбільш віддаленому від поверхні плівки), для якого шлях дифузії (l) максимальний і дорівнює товщині плівки, виконується рівність $W_{O_2} = W_q$. Процес в цьому шарі переходить у дифузійний за киснем режим, а коли розчинений у субстраті O_2 буде вичерпано, то і в безкисневий режим.

Оскільки для олігоестеракрилатів $k_3/k_2 \gg 1$, то перехід у безкисневий режим (заміна радикала-носія ланцюга з $MO_2\cdot$ на $M\cdot$) викликає прискорення полімеризації. Із підвищенням в'язкості субстрата рівність $W_{O_2} = W_q$ виконується в наступному шарі

плівки, більш близькому до поверхні плівки, і там теж починається гомополімеризація.

Фронт полімеризації таким чином рухається від підкладки до поверхні плівки, вслід за фронтом з $W_{o2}=W_q$. Останнім щезає липкий шар на поверхні плівки. В цілому, пошарова модель вірно передає механізм плівкотворення олігоестеракрилатів. Полімеризація, як це було доведено методом пошарових зрізів плівки, дійсно починається біля підкладки і розповсюджується до поверхні плівки. Однак цей механізм має два органічні недоліки.

Перший з них - неясна причина тривимірної полімеризації у шарі, що прилягає до підкладки. Одне тільки прискорення полімеризації при переході у безкисневий режим не може змінити характеру полімеру. Якщо середня функціональність системи (\bar{F}) менше двох $\bar{F} < 2$, то тривимірний полімер не утвориться, незалежно від швидкості полімеризації. Якщо ж $\bar{F} > 2$, то незрозуміло, чому раніше (до переходу в безкисневий режим) не утворювався сітчастий полімер? Якби $\bar{F} > 2$, то тривимірний полімер утворювався б відразу по всій товщині плівки (режим же був усюди однаковий).

Якийсь вихід з ситуації, що склалась, був знайдений порівняно недавно [116,117]. Було доведено, що перехід в безкисневий режим змінює ефективну функціональність подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку в бік її збільшення до двох. Таким чином, якщо у присутності кисню $\bar{F} < 2$ (це видно хоча б з утворення проміжних розчинних олігомерів, якби $\bar{F} = 2$, то утворився б лінійний полімер), то в безкисневому режимі \bar{F} може стати більше двох. Причому, цей перехід може здійснитись стрибком після досягнення $W_{o2}=W_q$. Строго це доведено лише для

олігомерних алілових етерів. Можливо, що ці причини спільні для всіх випадків, коли справедлива пошарова модель плівкотворення.

Другий недолік пошарової моделі - висихання поверхневого липкого шару. Згідно пошаровій моделі (її автори, правда, не розглядають цієї проблеми) поверхневий шар взагалі не повинен висихати, оскільки в ньому завжди $W_q > W_o2$.

У відповідності з [117], поверхневий шар твердіє за рахунок тривимірної окиснювальної полімеризації, коли $\bar{F} > 2$. Якщо згадати, що в ході окиснювальної полімеризації \bar{F} зростає (\bar{F} проміжних розчинних полімерів вище, ніж у вихідного олігомеру), то умова $\bar{F} > 2$ буде врешті - решт виконана, незважаючи на те, що функціональність кожного подвійного зв'язку так і залишається менше двох.

При цьому не виключена ситуація, що умова $\bar{F} > 2$ ніколи не буде виконана, якщо деструктивні процеси переважають структурування. Така ситуація реалізується при плівкотворенні низькофункціональних метакрилових олігомерів (МЕА, ТГМ-3) при низьких температурах.

Однією з проблем, які необхідно було розв'язати при розгляді окиснення в процесі плівкотворення, була причина автокаталітичного розвитку процесу. Треба було перевірити можливість автокаталізу за рахунок виродженого розгалуження ланцюга на продуктах окиснення, що веде до зростання швидкості ініціювання (W_i).

Для ініціювання полімеризації застосовувалась окиснювально-відновна ініціююча система (ОВС), яка складалась з гідропероксиду циклогексанону і нафтенату кобальту. Методом еталонування з динітрилом азо(біс-ізомасляної) кислоти і методом електронного парамагнітного резонансу в частково затверділих ОЕА було доведено, що зростання W_i в ході плівкотворення не

відбувається [118]. Більш того, в частково затверділих олігоестеракрилатах W_i нижче в 5-10 разів. Вважають [119,120], що це пов'язано із склуванням олігомеру і зменшенням ефективної константи розкладу гідропероксиду, оскільки у випадку ОВС клітинний ефект навряд чи має місце (утворюється один вільний радикал).

В ході дослідження окиснення при плівкотворенні ОЕА одержано переконливі докази існування асоціатів. Виявилось, що параметр $q = W_{\text{подв.}}/W_{\text{O}_2}$ в початковий період полімеризації в плівці більше одиниці і тільки потім падає до $q=1$ (до початку тривірної полімеризації, коли $q>1$). Для кополімеризації з киснем $q=1$. Величина $q>1$ вказує на проходження гомополімеризації (хоча б частково). В початкові моменти плівкотворення це можливо лише в тому випадку, якщо у плівці є області, недоступні для проникнення кисню. Такими областями можуть бути лише асоціати.

Полімеризація ОЕА під час індукційного періоду приводить до утворення проміжних розчинних полімерів поліпероксидного типу з довжиною ланцюгів $\bar{P}_n^0 = 5-7$. Молекулярна функціональність розчинних полімерів вище, ніж відправного олігомеру. На глибоких стадіях полімеризації проміжні полімери практично повністю включаються до складу тривимірного полімеру.

Граничні глибини полімеризації залежать від будови олігоестеракрилатів: від жорсткості олігомерної ланки та від функціональності олігомеру. Інакше кажучи, глибина полімеризації визначається параметрами утворюваної просторової сітки [121]. На практиці це зводиться до зменшення граничних глибин полімеризації із зростанням молекулярної функціональності ОЕА (наприклад, в ряду МЕА > МТПА > МПА).

Збільшення глибини окиснення при плівкотворенні, навіть для високофункціональних олігомерів типу МПА, приводить до зменшення граничної глибини полімеризації при зростанні парціального тиску кисню. Потенційна здатність ОЕА до плівкотворення зменшується за рахунок проходження окиснювальної деструкції. При низьких температурах плівкотворення цей чинник може викликати зникнення плівкотворної властивості у низькофункціональних олігоестеракрилатів (МЕА). Зменшення товщини плівки також веде до зменшення глибини полімеризації, з огляду на надвишкове окиснення у плівці.

Із врахуванням мікрогетерогенної природи утворюваного полімерного тіла, окиснення та окиснювальна деструкція можуть привести до відмінностей мікросинерезису при формуванні глобул (зерен) і тим самим обумовити різницю між полімеризацією у плівці на повітрі і у блоці [122,153].

Фізико-механічні показники плівок ОЕА, сформованих у вакуумі і на повітрі, суттєво відрізняються. Для низькофункціональних олігоестеракрилатів (типу МЕА) плівки із задовільними фізико-механічними показниками можуть бути одержані лише у вакуумі. Плівки МЕА, сформовані на повітрі, містять менше сітчастого полімеру, неміцні до удару і мають значно меншу відносну твердість. В той же час плівки МТА при твердінні на повітрі більш еластичні, більш міцні до удару. Оскільки еластичність і міцність до удару - слабкі місця плівок високофункціональних ОЕА, то покращення цих характеристик, мабуть, пов'язано з пластифікуючою дією ланок - 0-0- на просторову сітку.

Стійкість олігоестеракрилатних покриттів до старіння обернено пропорційна глибині окиснення при плівкотворенні.

Можливо, це пов'язано більше з функціональністю відправного ОЕА і властивостями утвореного в плівці полімеру.

Серед плівкотвірних речовин алілового типу, крім широко викори-стовуваних модифікованих олігоестерів (алкидів) рослинних олій, олігомерів вінілацетилену [124-126], найбільшу цікавість викликають етери алілового спирту. Зараз алілові етери знаходять обмежене застосування в складі ненасичених поліестерових лаків [127-134], в'язучих водорозчинних лакофарбових матеріалів [135,136]. Цінні плівкотвірні властивості алілових етерів використовуються далеко не повністю. Плівкотвірні властивості алілових етерів були знайдені Нікольсом і Яновським ще в 40-ві роки [85]. Алілові етери є найближчими аналогами висихаючих рослинних олій, при твердінні на повітрі вони дають прозорі, безколірні плівки, які перевищують плівки рослинних олій за фізико-механічними показниками. Існує багато різновидів алілових етерів - плівкотвірників: етери цукрів [7], похідні карбамідоформальдегідних олігомерів [137], олігоестери [138].

Систематизовано дослідження процесів полімеризації у тонкому шарі для олігоестерів [85]. Результати цих досліджень використовуються для встановлення впливу окиснення на властивості покриттів. Під час дослідження полімеризації спочатку ставили традиційні задачі по встановленню зв'язку між плівкотвірної здатністю, властивостями покриттів та будовою олігоестеракрилатів та визначення залежності плівкотвірної здатності від умов формування плівок [85,89]. Під час плівкотворення поряд з сополімеризацією олігомерів з киснем відбувається гомополімеризація. В рідких плівках до початку гелеутворення гомополімеризація відбувається із значними швидкостями, в асоціатах молекул олігомера, з початком

гелеутворення, ця реакція розвивається пошарово від підложки до поверхні по усьому об'єму плівки. До певної глибини перетворення і формування тривимірного полімеру відбувається в основному із розчинних проміжних полімерів. Особливості полімеризації олігоестерів обумовлені її проходженням у присутності кисню [85,87,89].

Дослідження тривимірної полімеризації олігоестерів класичними кінетичними методами, які застосовують при лінійній полімеризації, виявились непридатними. Це і було до останнього часу однією з причин відсутності систематичних досліджень кінетики полімеризації олігоестерів, які полімеризуються за тривимірним механізмом [139].

У роботі [140] запропоновано кінетичні моделі стаціонарної лінійної термо- та фотоініційованої полімеризації до глибоких конверсій в оптично тонких шарах із врахуванням мікрогетерогенності системи та проходження процесу в трьох реакційних зонах: рідкій мономер-полімерній фазі, "твердій" полімер-мономерній фазі і в міжфазному шарі на границі їх розділу. Показано, що запропонована кінетична модель фотоініційованої полімеризації кількісно відповідає експериментальним даним. Досліджено кінетику постполімеризації (темного режиму полімеризації) метакрилатів та запропоновано кінетичну модель постполімеризації в полімермономерній фазі. Запропоновано способи та оптимальні умови отримання полімерних мембран, а також новий метод склеювання непрозорих поверхонь на основі постефекту. [140].

Найбільш розповсюдженим методом дослідження кінетики тривимірної радикальної полімеризації є метод ізотермічної калориметрії [141,142]. Для визначення кінетики окиснення та

окиснювальної полімеризації під час полімероутворення застосовують волюмометричний метод [2,85].

Методи сенситометрії, ІЧ-спектроскопії та інтерферометрії є найбільш доступними та інформативними при дослідженні полімеризації олігомерів, бо при їх використанні можна легко досягти максимального наближення умов проведення експериментів до реальних умов [143,144].

Методом інтегральної сенситометрії вивчено [144] плівкотвірні властивості олігомерних етерів 2,5-бензофенондикарбонової кислоти та їх композицій з матричним циклополіізопреном у тонкому шарі. Досліджена фотосенсibiliзуюча властивість олігомера та кількісно оцінена його фотохімічна активність у полімерній матриці в присутності синергіста – N-бромсукциніміду. Встановлено, що нові олігомери, які містять бензофеноновий фрагмент, ефективно сенсibiliзують фотопроееси у полімерних матрицях. При цьому збільшується адгезія та механічна міцність шарів, які нанесені на субстрати різної хімічної природи.

ІЧ-спектроскопію широко застосовують для вивчення кінетики полімеризації, деструкції та інших процесів за участю полімерів. Головною перевагою ІЧ-спектрального методу вивчення кінетики являється те, що він дозволяє слідкувати за зміною хімічної структури під час всього реакційного процесу, навіть, якщо продукти нерозчинні. У деяких випадках цей метод є практично єдиним, який дозволяє достатньо повно прослідкувати весь процес [145].

Розроблено два способи спектрального спостереження за кінетикою процесів полімеризації [146,147]:

а) спектроскопія продуктів реакції чи побічних речовин;

б) безпосереднє спостереження у спектрофотометрі за ходом реакції.

Якщо смуга поглинання, яка характеризує продукти реакції, не перекривається іншими смугами, то є можливість проводити виміри у часі в максимумі смуги.

Одна із значних переваг ІЧ-спектроскопічних методів дослідження є можливість найбільш точно встановити структуру сполук [148].

ІЧ-спектроскопію використовують для дослідження кінетики радикальної полімеризації похідних стиролу, алілфталату, епоксидних смол [149,150], механізму емульсійної полімеризації метилметакрилату та метакрилонітрилу [151], кінетики утворення та структури рідкокристалічних композицій на основі ди(мет)акрилатів [152].

В ІЧ-спектрі полімеру проявляються лише ті коливання, при яких сусідні ланки коливаються в одній фазі або ж зміщення по фазі дорівнює куту закручування спіралі, конформацію якої може мати полімерний ланцюг. Відмінність у спектрах спостерігається залежно від регулярної будови ланцюга. Певному нерегулярному розташуванню відповідає безмежне число зміщень по фазі. Інтенсивність та положення смуги поглинання залежить від будови сусідніх груп та їх взаємодії. Тому смуги в ІЧ-спектрах ланцюга нерегулярної будови ширші, ніж в ІЧ-спектрах регулярного ланцюга, де проявляються тільки дискретні фазові зміщення [153]. В літературі рідко зустрічаються відомості про використання метода ІЧ-спектроскопії для безпосереднього дослідження полімеризації акрилових мономерів. Його використовують як допоміжний для перевірки та підтвердження кінетичних результатів, які одержували іншими методами. Так [153], проведено дослідження ступеня хімічного перетворення

полімерних композицій (ПК) на основі полівінілових сполук: олігоуретанакрилату. За зменшенням концентрації подвійних зв'язків C=C в процесі полімеризації ПК та полімерних плівок на їх основі слідкували по зміні інтенсивності смуги поглинання 1640 см^{-1} (валентні коливання $\nu_{\text{C}=\text{C}}$). Як внутрішній стандарт використовували смугу 1730 см^{-1} валентних коливань зв'язку C=O, кількість яких залишається не змінною при переході ПК у полімер.

Для визначення складу олігомерів, розчинних та сітчастих полімерів користуються хімічними методами дослідження (якісні та кількісні дослідження) [13,154].

Процес полімеризації вінілових олігомерів супроводжується зміною властивостей по мірі утворення вихідних речовин, в тому числі, відбувається зміна густини. Денситометричний метод дослідження базується на визначенні ступеня перетворення. Важливою величиною при дослідженні тривимірної полімеризації є визначення конверсії подвійних зв'язків, оскільки властивості полімерів суттєво залежать від цієї величини. Найбільш простий та надійний спосіб визначення ступеня ненасиченості є методи галогенування (бромне число, йодне число) [85,154].

Важливими фізико-механічними характеристиками вінілових олігомерів є середня молекулярна маса, кислотне число, ефірне число, густина, показник заломлення, температура плавлення, в'язкість. Крім того, важливим показником для олігомерів є ступінь ненасиченості. Полімеризація вінілових олігомерів супроводжується твердінням плівки з втратою розчинності і це суттєво зменшує кількість методів, якими можливо отримати інформацію про хімічні перетворення в тонких шарах [155]. Застосування гравіметричного методу дає можливість установити вміст просторово-сітчастих полімерів, прослідкувати за зміною маси плівки та визначати ступінь зшивки [13, 155].

В роботі [155] гравіметричним методом (методом набухання в трихлоретилені) досліджено ступень зшивання епоксакрилатних полімерів, синтезованих полімеризацією епоксакрилових олігомерів. Установлено, що ступінь зшивання кінцевого продукту можна регулювати часом УФ-ініціювання олігомера.

Проведено дослідження радикальної полімеризації вінілового етеру моноетаноламіна гравіметричним та полярографічним методами. Визначені оптимальні умови термоокиснення для утворення тривимірного полімеру: термін твердіння 5 годин, температура полімероутворення при концентрації ініціатора 6 % мас, вихід тривимірного полімеру 80 % [156].

Формування просторово-сітчастих полімерів під час плівкотворення утруднюється окисненням та окиснювальною деструкцією. Тому під час вивчення радикальної полімеризації найбільш ефективним є поєднання різних фізичних, фізико-хімічних та хімічних методів дослідження [158].

Механічні методи дослідження полімеризації використовують для визначення фізико-механічних властивостей покриттів. Спостерігається вплив окисних перетворень на формування властивостей покриттів. Досліджено залежність фізико-механічних властивостей покриттів на їх поведінку під час старіння від ступеня окиснення під час плівкотворення [85].

Аналіз літературних даних показав, що для одержання тривимірних полімерів із заданим комплексом фізико-механічних властивостей застосовують олігомери, переважно акрилового типу. Застосування олігомерів іншого типу, не акрилатного, обмежено, але відомо, що під час окиснювальної полімеризації вінілові олігоестери більш реакційноздатні в порівнянні з метакриловими естерами [13].

З метою розширення кола полімерних матеріалів з поліпшеними фізико-механічними показниками, необхідно створити ефективну ініціюючу систему, яка б дозволяла проводити процес твердіння покриттів у відносно м'яких умовах полімеризації та за менш тривалий час.

Синтезований на кафедрі хімії Полтавського університету споживчої кооперації України вініловий олігоестер – α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилен (ДФТ) по плівкотвірним властивостям α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилен не поступається олігоестеракрилатам, а за деякими показниками (швидкість формування покриттів на повітрі) їх переважає. Покриття на основі цього вінілового олігоестера не розчинні в органічних розчинниках, мають відповідні декоративні властивості, безкольорові і прозорі, відповідають вимогам до фізико-механічних показників покриттів.

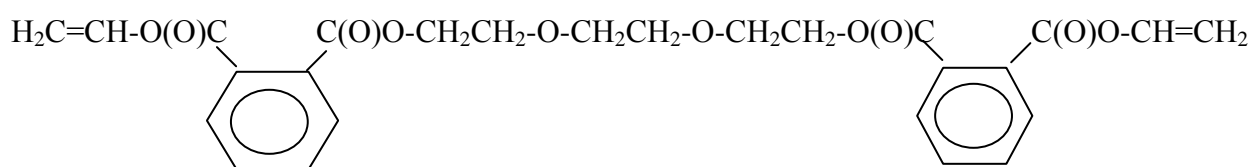
Тому, беручи до уваги вищесказане, метою роботи є пошук ефективної ініціюючої системи, для формування покриттів на основі вінілових олігоестерів, альтернативних олігоестеракрилатам; встановлення ролі β -дикетонатів перехідних металів у процесі полімеризації олігоестера. Визначення закономірностей полімероутворення вінілового олігоестера α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену у присутності β -дикетонатів перехідних металів, активованих дією УФ-опромінювання; а також розширення областей застосування вінілового олігоестера.

ГЛАВА 2

ВИБІР ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ВІНІЛОВОГО ОЛІГОЕСТЕРА У ПРИСУТНОСТІ β-ДИКЕТОНАТИВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

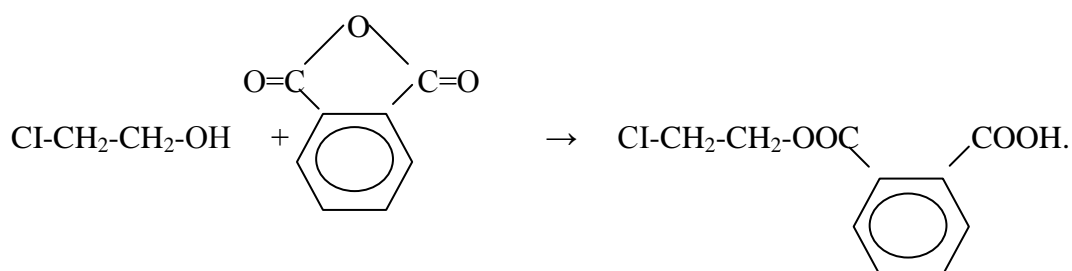
У цій главі викладаються результати досліджень полімеризації вінілового олігоестера - α,ω-біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену (ДФТ) у присутності β-дикетонатів перехідних металів, активованих дією УФ-опромінювання.

Нами у дослідній лабораторії на кафедрі хімії Полтавського університету споживчої кооперації України раніше досліджено процеси окиснення та полімеризації вінілового олігомера у присутності окисно-відновної системи (ОВС) [158].



α,ω-Біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилен (ДФТ),
синтезований згідно методики [159].

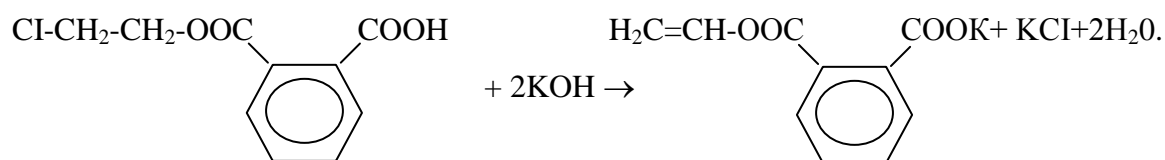
Синтез проводився в декілька стадій. На першому етапі проводиться взаємодія етиленхлоргідрину із фталевим ангідридом:



У тригорлу колбу, обладнану мішалкою, зворотним холодильником, термометром, поміщають 28,4г

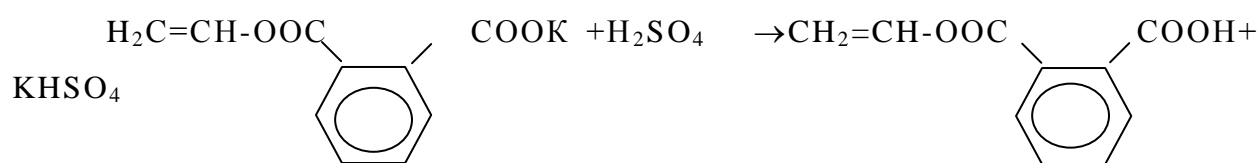
етиленхлоргідрину, 52,1 г фталевого ангідриду та 200 мл толуолу. Реакційну суміш нагрівають при перемішуванні до температури 363-368 К і витримують у цих умовах близько 2 годин.

Далі проводять відщеплення хлористого водню:



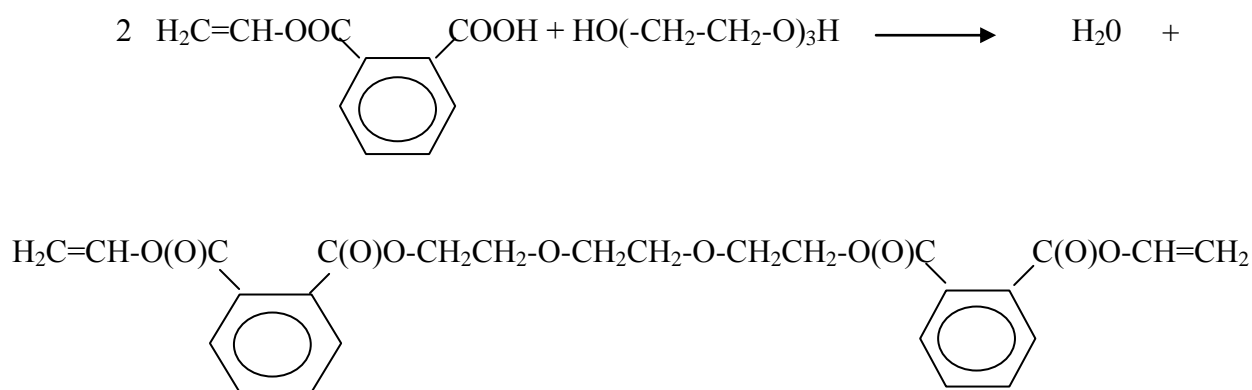
Реакційну суміш охолоджують до 313-323 К, на колбу встановлюють пастку Діна-Старка зі зворотним холодильником. Додають 17,8 г ретельно подрібненого їдкого калі і нагрівають вміст колби до кипіння. Відганяють 4-5 см³ реакційної води, після чого кип'ятять ще 1-2 години.

Охолоджену реакційну масу виливають у подільну лійку і додають близько 400 см³ 10 % сірчаної кислоти. Драглевидний осад промивають водою від залишків кислоти. Осад відфільтровують, промивають водою і сушать на повітрі.



Одержаний моновініл-о-фталат являє собою білу кристалічну речовину з кислотним числом ~ 292 мг КОН/г та бромним числом 80-83г Br₂/100 г.

Синтез ДФТ здійснюють азеотропним методом із застосуванням сірчаної кислоти, як каталізатора:



У тригорлу колбу, обладнану пасткою Діна-Старка зі зворотним холодильником, мішалкою та термометром, завантажують моновініл-о-фталат, триетиленгліколь (0,39 г на кожний грам моновініл-о-фталату), сірчану кислоту (у кількості 5% від маси суми попередніх компонентів) та толуол (100-200 см³). Нагрівають при перемішуванні до кипіння. Закінчення синтезу визначають за припиненням відгонки реакційної води й підвищенням температури реакційної маси до 378 К. Охолоджують до 333-343 К і виливають вміст колби у подільну лійку з водою. Багаторазово промивають 5 % розчином карбонату натрію. Органічний шар сушать над безводним сульфатом натрію, відфільтровують і відганяють толуол при пониженому тиску.

Таблиця 2.1

Фізико-хімічні характеристики ДФТ

Показник заломлення ₂₀ n _D	Густина, г/см ³	Молекулярна рефракція MR _D 10 ⁶ м ³ / моль	Бромне число, г Br ₂ / 100г	Мольна маса, г/моль
1,5363	1,2599	124,1	64	498,49

Таблиця 2.2

Хімічні зсуви протонів у ЯМР ^1H спектрі ДФТ

Хімічні зсуви протонів, δ , м.ч.	Група
3,53	$-\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-$
4,31	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$
4,53	$\text{CH}_2=$
2,3	$=\text{CH}-\text{O}-$
7,19-7,68	$-\text{C}_6\text{H}_4-$

Таблиця 2.3

Характеристичні смуги поглинання в ІЧ – спектрі ДФТ

Хвильове число ν, cm^{-1}	Тип коливань	Зв'язок	Група
3080	валентні	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{H}$	Вініл
2947	валентні	$\text{C}-\text{H}$	Вініл
2882	валентні	$\text{C}-\text{H}$	Бензольне кільце
1735	валентні	$>\text{C}=\text{O}$	Вінілові естери
1704	валентні	$>\text{C}=\text{O}$	Естери
1595	валентні	$>\text{C}=\text{C}<$	Вініл
1590	валентні	$>\text{C}=\text{C}<$	Бензольне кільце
1483	деформаційні	$>\text{CH}_2$	Метиленова
1279	деформаційні	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	Вінілові естери та етери
1122	деформаційні	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	Етери
1074	деформаційні	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	Вінілові естери

746	деформаційні	C-H	Бензольне кільце
-----	--------------	-----	------------------

Зразки олігоестера для дослідження окиснення та полімеризації піддавали додатковій очистці, що полягала у розчиненні в толуолі і пропусканні толуолового розчину через хроматографічну колонку, наповнену хроматографічним оксидом алюмінію, активованим прожарюванням при 723 К протягом 2 годин (ступінь активності - II) із наступною відгонкою розчинника під пониженим тиском.

Будова ДФТ була встановлена на основі сукупності його фізико-хімічних та спектральних (ІЧ-, ЯМР¹H) характеристик, даних мас-спектрометрії та гель-проникної хроматографії і відповідає характеристикам наведеним в [158].

Показники ДФТ наведені в табл. 2.1, спектральні характеристики – в таблицях 2.2, 2.3.

α,ω -Біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилен являє собою жовто-коричневу в'язку рідину.

Визначені кінетичні характеристики полімеризації ДФТ, дозволили на його прикладі довести загальність відомого механізму окиснювальної полімеризації олігомерів вінілового типу. Встановлена причина прискорення плівкотворення вінілових олігомерів домішками алілових естерів, яка полягає у обмеженні довжини ланцюгів поліпероксидів і збільшенні, завдяки цьому, їх стійкості до деструкції. Встановлений характер зв'язку складу композицій вінілових і алілових олігомерів з властивостями покриттів, дозволив отримати лакофарбові композиції, які придатні до впровадження у виробництво.

Аналіз літературних даних показує, що олігоестери можна застосовувати у різноманітних галузях промисловості, використовуючи різноманітні методи ініціювання твердіння

покриттів. Для розширення галузей застосування вінілового олігомера, який є альтернативним олігоестеракрилатам: по полімеризаційній здатності і по фізико-механічним показникам покриттів перевищує олігоестеракрилатні аналоги (МЕА, МГФ-9, ТГМ-3) [158], нами досліджена полімеризація ДФТ у присутності ініціаторів іншої хімічної природи.

Полімеризацію вінілового олігоестера у присутності β -дикетонатів перехідних металів, активованих дією УФ-опромінювання, здійснено вперше і будь-які дані про властивості α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленоксид)етилену утворювати тривимірні структури в зазначених умовах у літературі відсутні.

Як визначено в огляді літератури (глава 1), як ініціатори полімеризації ненасичених сполук широко використовують бензоїн та його етери, галогеналкіли, металоорганічні сполуки, бензофенони, кеталі, β -дикетонати перехідних металів та інші [31-33].

Нашу увагу привернули β -дикетонати перехідних металів, які, як було виявлено, активно ініціюють процес зшивання олігомера з ненасиченими зв'язками [34-36].

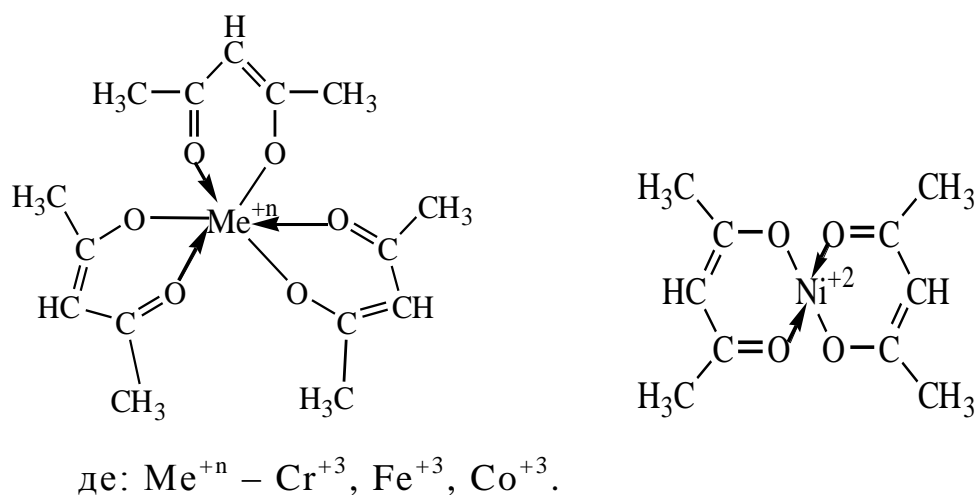
Дослідження полімеризації ненасичених олігомерів у присутності β -дикетонатів перехідних металів, як ініціаторів, інтенсивно розпочалося в останній час. Відмінні експлуатаційні властивості (розчинність в органічних розчинниках, відсутність токсичності, вибухобезпечність, хімічна та термічна стійкість при зберіганні) обумовлюють перспективність використання цих ініціаторів під час створення полімерних композиційних матеріалів із відповідним комплексом властивостей.

β -Дикетонати перехідних металів відносно доступні; легко розкладаються на вільні радикали при УФ-опромінюванні; характеризуються селективністю, яка обумовлена можливістю

варіювання природи центрального атома та ліганду; дозволяють проводити процес полімеризації олігоестерів при звичайних та підвищених температурах.

Складність проблеми правильного вибору ініціатора полягає у тому, що отверджувач повинен володіти максимальною ефективністю і в той же час, утворені за його допомогою плівки чи покриття, повинні характеризуватись комплексом заданих властивостей.

В наших дослідженнях як ініціатори обрано ацетилацетонат хрому (III) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$), ацетилацетонат заліза (III) ($\text{Fe}(\text{acac})_3$), ацетилацетонат кобальту (III) ($\text{Co}(\text{acac})_3$) та ацетилацетонат нікелю (II) ($\text{Ni}(\text{acac})_2$) загальної формули:



Характеристики та властивості ацетилацетонатів перехідних металів співпадають із характеристиками та властивостями сполук, наведеними в [160, 161].

β -Дикетонати перехідних металів при полімеризації вінілових та дієнових мономерів при температурах вищих 373 К виступають джерелом вільних радикалів у результаті термічного відщеплення ліганда. Як зазначено [70], утворення радикалів при нагріванні β -

дикетонатів металів пов'язано з гомолітичним розпадом хелатного циклу.

Відомо, що β -дикетонати перехідних металів як ініціатори полімеризації можуть утворювати активні центри (радикали) під дією УФ-опромінювання [76,77]. З'ясовано, що вони можуть виступати як фотоініціатори [80,83], так і фотосенсибілізатори [162], але цьому питанню в літературі присвячено досить мало уваги. Це пов'язано з тим, що дослідження фотохімічних властивостей β -дикетонатів тільки починається [80-84]. При фотоактивації хелатів металів можна передбачити протікання реакції за радикальними механізмом. На користь цього свідчать результати робіт [77,78].

В роботах [163,164] розглянуто окиснення на повітрі олігомерів вінілового типу у присутності β -дикетонатів перехідних металів, активованих введенням таких добавок, як піридину, фенатроліну, тетрахлоретану, аміносполук, оцтової кислоти. У присутності донорних добавок радикальна полімеризація ненасичених сполук, ініційована ацетилацетонатами, проходить при температурах 313-353 К. При активації β -дикетонатів перехідних металів дією УФ-опромінювання, процес полімеризації олігомерів значно не відрізняється.

В роботі вибір ініціаторів, обумовлений їх УФ - поглинаючою властивістю в УФ-області, що встановлено з фотоелектронних спектрів (рис. 2.1), які виміряні на спектрометрі ЕС 3201.

Фотоелектронні спектри ацетилацетонатів металів, залежно від електронної конфігурації атома метала, відрізняються один від іншого кількістю смуг поглинання (рис. 2.1). Достовірність

спектрів і їх інтерпретація наведена в роботі [54]. Виходячи з одержаних спектрів, можна стверджувати про відсутність домішок та продуктів деструкції синтезованих ацетилацетонатів.

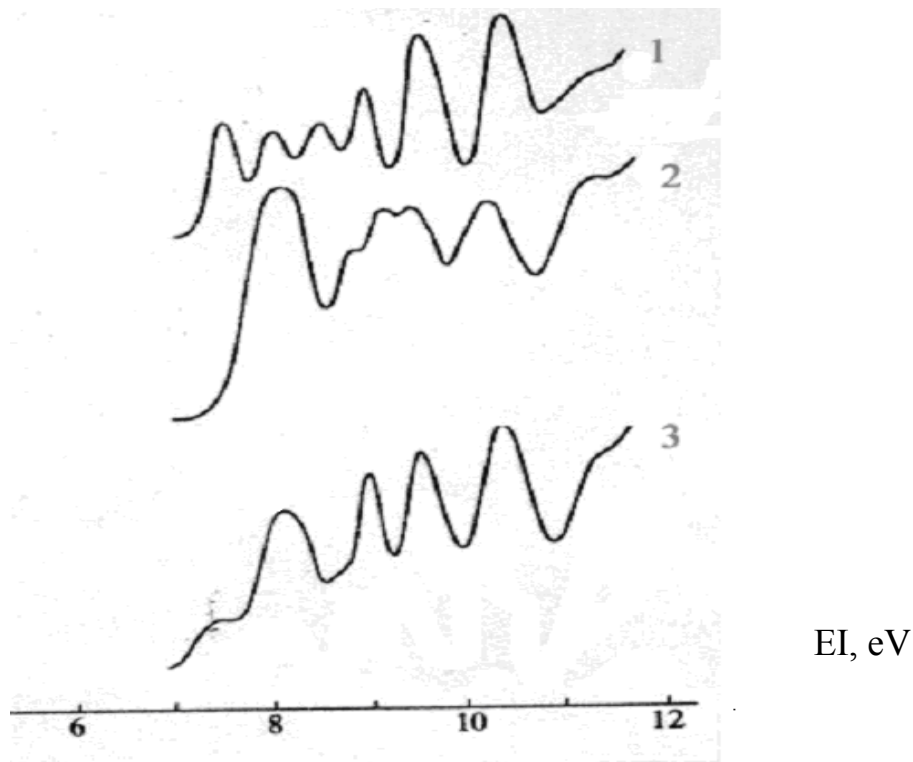


Рис. 2.1. Фотоелектронні спектри ацетилацетонатів металів: 1 - $\text{Co}(\text{acac})_3$, 2 - $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 3 - $\text{Cr}(\text{acac})_3$.

Створення ефективної ініціюючої системи і визначення ролі β -дикетонатів перехідних металів у процесі полімеризації вінілового олігомера – α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену є вирішальною задачею нашого дослідження.

Роль β -дикетонатів перехідних металів у процесі полімеризації вінілових олігомерів визначається ініціюванням окиснювальної полімеризації ДФТ на повітрі за рахунок утворення вільних радикалів під час УФ-опромінювання зразків плівок. Для доказу цього ствердження проведено експеримент, який полягає у дослідженні конверсії подвійних зв'язків у зразках ДФТ на повітрі

у присутності β -дикетонатів перехідних металів в умовах утворення вільних радикалів. Для порівняння полімеризації в умовах експерименту дослідили процес полімеризації ДФТ у присутності окисно-відновної системи.

Плівки товщиною 35 мкм наносили наливом із толуольного розчину ДФТ на пластинки з кварцового скла розміром 30x40 мм.

Для плівок визначали броматометрично конверсію подвійних зв'язків ($\Gamma_{\text{подв}}$).

Результати дослідження представлені на рис. 2.2.

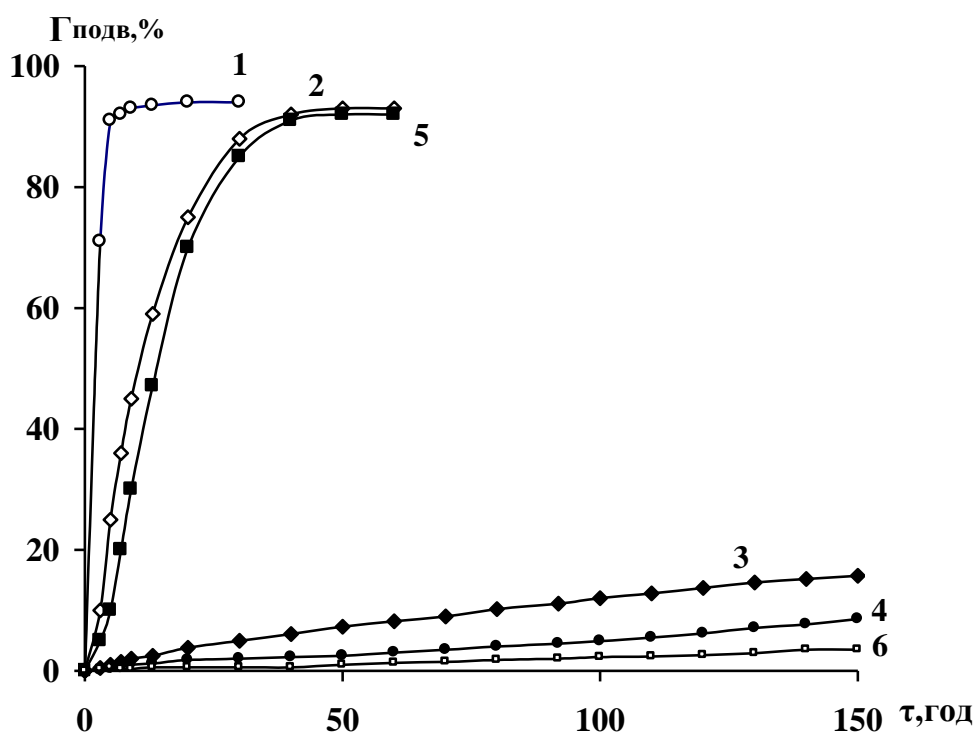


Рис. 2.2. Кінетичні криві полімеризації ДФТ у плівках товщиною 35 мкм у присутності $\text{Fe}(\text{асас})_3$ з концентрацією 3 % залежно від температури полімеризації, К: 1,3 – 353; 2,4,5,6 – 298. 1,2 – активація ініціатора УФ-опромінюванням 300 с; 3,4 – без активації ініціатора. 5 – ОВС: 0,55 % ГПЦ і 0,1 % НК. 6 – полімеризація ДФТ на повітрі без ініціаторів.

Спостерігається суттєва різниця у ході кінетичних кривих полімеризації при УФ-опромінюванні зразків і без УФ-опромінювання у присутності ацетилацетонатів. Так, конверсія подвійних зв'язків ДФТ при УФ-опромінюванні залежно від температури сушіння зразків досягає 83 % за час сушіння 3 години (крива 1 рис. 2.2) і 80 % за 40 годин (крива 2 рис.2.2), що відповідає досягненню граничних глибин перетворення зразків ДФТ, ініційованих ОВС (крива 5, рис.2.2). Температура сушіння зразків вінілового олігомера, незалежно від способів ініціювання, на полімеризацію впливає несуттєво, але швидкість полімеризації при підвищенні температури сушіння зразків зростає.

Якщо розглянути кінетичні криві 3,4 (рис 2.2), то помітно, що за 150 годин сушіння на повітрі не досягається і близько граничних глибин полімеризації. Виходячи з експериментальних даних, $\Gamma_{\text{подв}}$ складає усього лише 10-17 %. В зв'язку з незадовільними результатами по конверсії подвійних зв'язків вінілового олігомера у присутності β -дикетонатів перехідних металів без застосування УФ-опромінювання, подальше визначення $\Gamma_{\text{подв}}$ ми не проводили, бо в цих умовах β -дикетонатів перехідних металів не виступають ініціаторами полімеризації. Згідно з літературних даних [88], полімеризація олігоестеракрилатів без ініціаторів відбувається дуже повільно за рахунок дії зовнішніх факторів, наприклад кисню повітря. Кінетичні криві полімеризації α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену у присутності β -дикетонатів перехідних металів, активованих дією УФ-опромінювання, подібні до кінетичних кривих полімеризації ДФТ на повітрі в присутності ОВС (криві 1,2,5 рис. 2.2). Подібність кінетичних кривих твердіння ДФТ у присутності β -дикетонатів у порівнянні з ОВС, а також відсутність індукційного періоду та S-подібний характер

кінетичної кривої свідчать про вільно-радикальний механізм проходження реакції полімеризації олігоестерів [165]. Враховуючи S-подібний характер кінетичних кривих полімеризації α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену, отвердненого у присутності β -дикетонатів перехідних металів, активованих дією УФ-опромінювання (крива 1,2 рис. 2.2) і у присутності ОВС (крива 5 рис. 2.2.), можна зробити припущення, що незалежно від способу ініціювання, полімеризація ДФТ відбувається за вільно-радикальним механізмом, який описується схемою, наведеною в роботі [158].

Схема 2.1:

ініціювання:



продовження ланцюга:



обрив ланцюга:



де I – β -дикетонати перехідних металів; M – α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилен; k_1 , k_2 , k_3 – константи росту ланцюга; k_4 , k_5 , k_6 – константи обриву ланцюга, визначені в роботі [158].

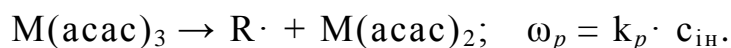
Внаслідок того, що величини $k_2 / k_6 / k_3 / k_4$ для ДФТ при 323К складає $5 \cdot 10^{-4}$, то проходження полімеризації в індукційний період не реєструється.

Вважають, що фотоактивація ініціаторів приводить до фотохімічних перетворень. Під впливом УФ-опромінювання та температури спочатку розриваються валентні зв'язки і

утворюються радикали, які далі вступають в “темнові” елементарні реакції [25]. Кінетична схема процесів радикалоутворення під час активації β-дикетонатів перехідних металів УФ-опромінюванням може бути представлена в такому вигляді:

$h\nu$

Схема 2.2:



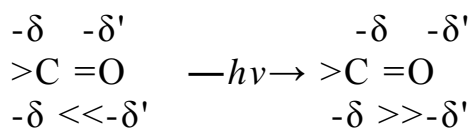
В цій схемі: $M(acac)_3$ – ацетилацетонати перехідних металів; ω_p – швидкість радикалоутворення, під час активації; k_p – константа швидкості радикалоутворення; c_{in} – концентрація ініціатора [71]. Механізм розкладу ініціатора наведено в [37].

Можемо припустити, що фотоініційовану полімеризацію вінілових сполук, в тому випадку, α,ω-біс(вініл-о-фталатетиленокс)етилену у присутності β-дикетонатів перехідних металів під впливом УФ-опромінювання ($\lambda = 300-400$ нм) потрібно розглядати як процес, який відбувається за фотосенсибілізованим або донорно-акцепторним механізмом, що є одне й те ж саме.

Існує декілька механізмів ініціювання процесу полімеризації фотозбудженою молекулою фотосенсибілізатора. В нашому випадку збудженою молекулою відбувається відрив водню від реакційно здатного середовища, можливо це є вініловий олігомер, з утворенням радикалів.

Структура та хімічна природа β-дикетонатів перехідних металів надає можливість розглядати ці карбонільні сполуки як сильні електронопротоноакцептори. Тому, при дії УФ-опромінювання β-дикетонат перехідного металу, через руйнування координаційних зв'язків, переходить у збуджений триплетний (бірадикальний) стан. При цьому слід мати на увазі, що під час

УФ-опромінювання на карбонільній групі β-дикетоната відбувається перерозподіл електронної густини за схемою:



Ці обставини сприяють, в першу чергу, руйнуванню координаційних зв'язків.

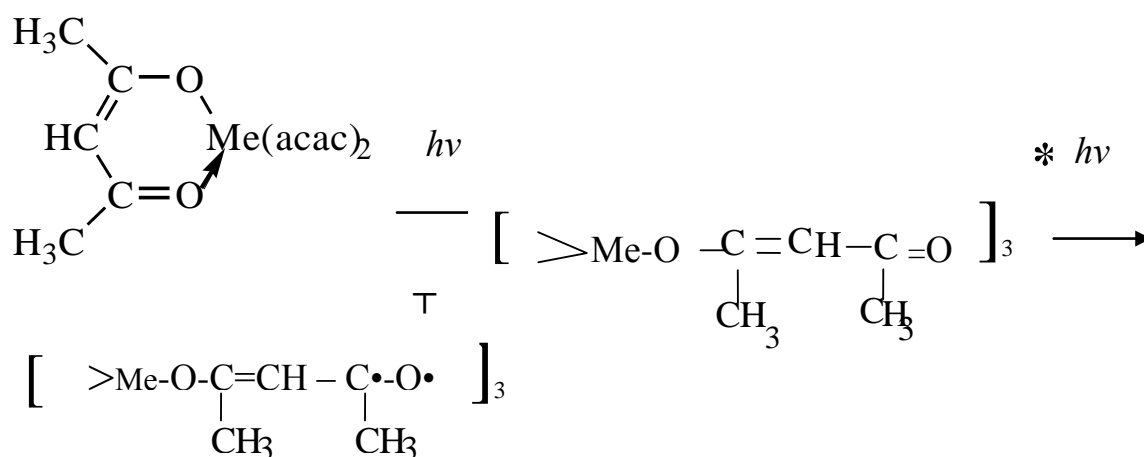
Таким чином, ми маємо систему, яка складається з вінілового олігоестера - α,ω-біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену, етиленгілколевий блок, якого при дії УФ-опромінювання може виступати в якості протонодонора, тобто постачати в систему атоми водню. Під час УФ-опромінювання середовище представляє донорно-акцепторну систему, в якій α,ω-біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилен є донором протонів а β-дикетонат перехідного металу виступає як акцептор.

Ми маємо припущення, що фотоініційований процес полімеризації α,ω-біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену у присутності ацетилацетонатів перехідних металів відбувається за схемою:

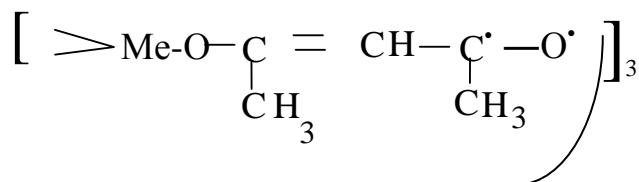
стадія ініціювання:

Схема 2.3:

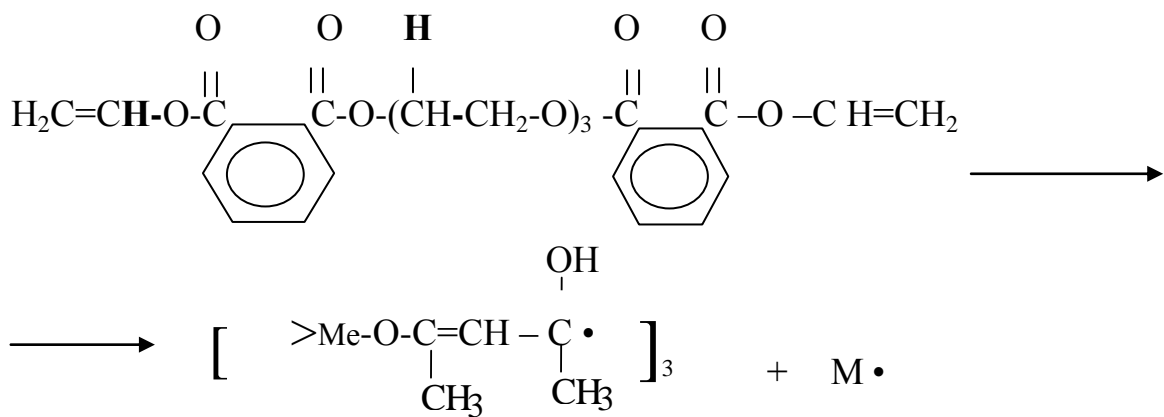
(0)



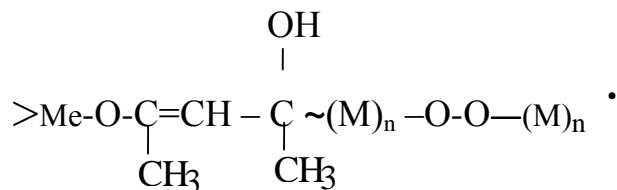
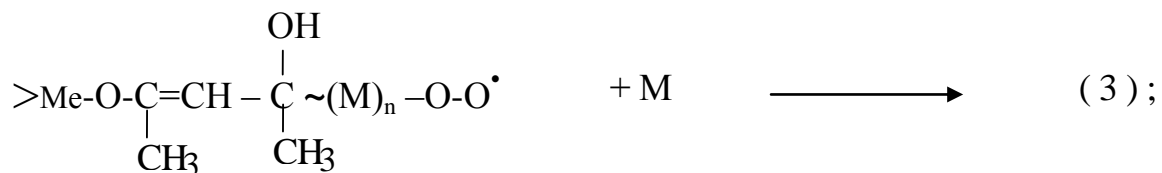
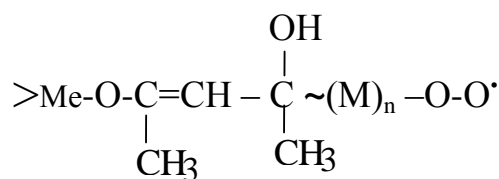
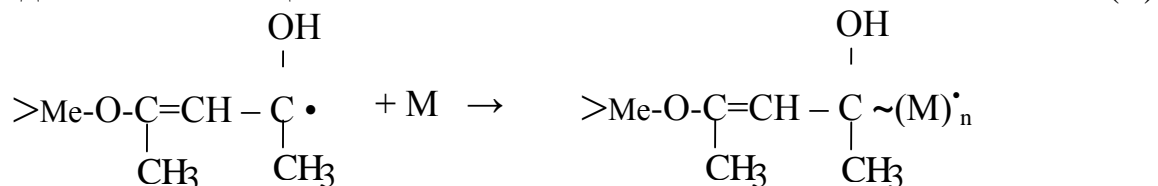
утворюється бірадикал ;



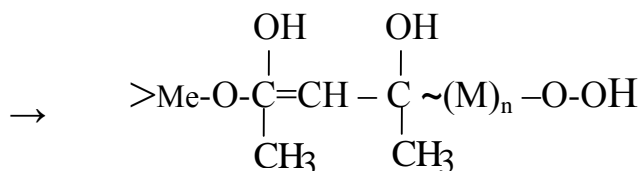
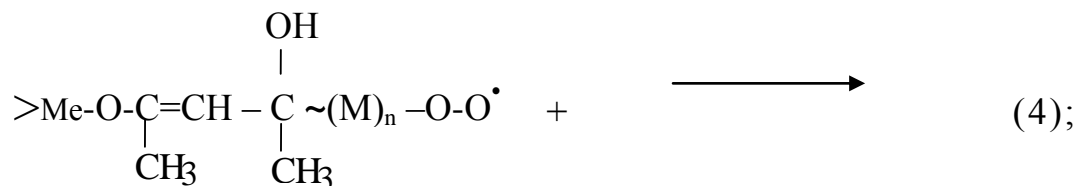
+
перехід протонів водню до радикалу

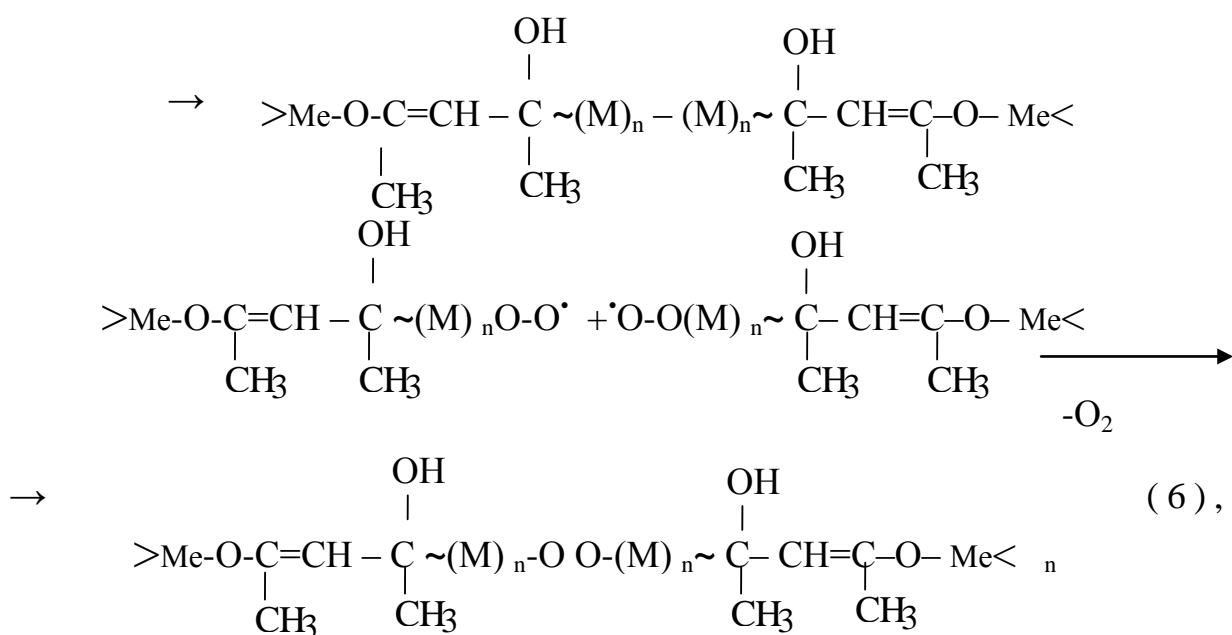
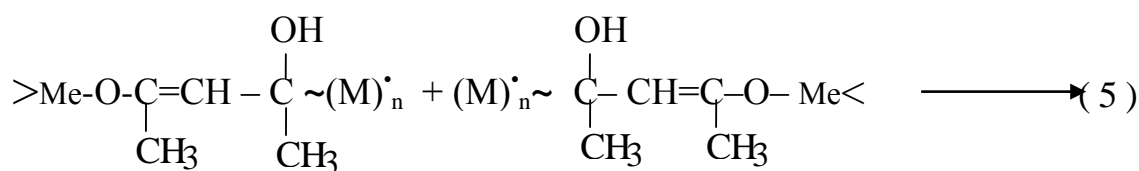


продовження ланцюга:



обрив ланцюга:





де $\left[>\text{Me-O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{C}=\text{O} \right]_3$ - β -дикетонати перехідних металів;

M - α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилен.

Так, як більшість вільно-радикальних фотохімічних процесів (полімеризація вінілових сполук) відбувається в умовах контакту з киснем повітря, який є інгібітором радикальної полімеризації, тому найчастіше фотосенсибілізовану полімеризацію на повітрі розглядають як процес, який конкурує з реакціями росту, а також приймає участь у реакціях обриву ланцюга киснем та зневажають вторинними реакціями ініціювання за рахунок продуктів окиснення (пероксидів та мало ефективних радикалів). Тому питання запобігання гальмуванню киснем полімеризації є актуальними. Полімеризація нашої системи відбувається в умовах контакту з киснем повітря, але відсутність липкої поверхні полімеру свідчить про утворення достатньої кількості окисних продуктів, які здатні ініціювати реакцію полімеризації, а не

гальмувати. Передбачаємо, що механізм усунення гальмуючого впливу кисню повітря під час УФ-опромінювання відбувається за реакціями 2,4 схеми 2.3.

Підтвердженням нашої схеми є висновки отримані з наступного моделювання. По-перше, як ми припускаємо, α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленоксид)етилен може виступати в ролі донора – постачальника протонів. Для підтвердження цієї думки ми із реакційної системи виключили β -дикетонати перехідних металів і ввели 4-фенілбензофенону (4-ФБФ). Відомо, що 4-ФБФ в реакціях полімеризації вінілових олігомерів виступає як акцептор. Доказом того, що ДФТ може виконувати роль протонодонора є результати дослідження наступного експерименту. Проведено полімеризацію вінілового олігоестера у присутності 4-фенілбензофенону (у кількості 5% від мас. олігоестера) під дією УФ-опромінювання. Наявність у молекулі α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленоксид)етилена атомів водню вінільної групи та атомів водню етиленгліколевого блоку створює сприятливі умови для переносу протонів водню до радикалу, що відбувається за реакцією 1 схеми 2.3. Утворення сітчастого, нерозчинного в полярних органічних розчинниках, полімеру є доказом, що в системі α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленоксид)етилен, 4-фенілбензофенон вініловий олігоестер є протонодонором .

По-друге, із реакційної системи ми вилучили, як доведено протонодонор - α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленоксид)етилен, і ввели метилметакрилат. Проведено полімеризацію метилметакрилату у присутності β -дикетонатів перехідних металів, активованих дією УФ-опромінювання. Утворення сітчастого полімеру, який не розчиняється в органічному розчиннику (ацетоні), свідчить, що під дією УФ-опромінювання відбувається перехід β -дикетонатів

перехідних металів у бірадикальний стан, що і є причиною утворення тривимірного полімеру.

Аналіз літературних даних показав, що недоліком β -дикетонатів є необхідність проведення полімеризації при значно високих температурах. Відомо [37], що під час термічного розкладу β -дикетонатів (400°C) першими продуктами є метал та ацетилацетонатні радикали, які в подальшому ініціюють процес полімеризації олігомерів. Полімеризація мономерів за участю β -дикетонатів у розчинах за радикальним механізмом відбувається при значно менших температурних режимах. Це пояснюється тим, що розчинники або мономери сприяють процесу утворення радикалів, попередньо вступаючи з β -дикетонатами в процес комплексоутворення. Механізм утворення вільних радикалів із молекулярних комплексів достатньо не з'ясований.

Для підтвердження літературних даних, ми провели полімеризацію ДФТ у присутності ацетилацетонату заліза при температурі 144°C . Виявилось, що при зазначеній температурі утворення плівки товщиною 35 мкм відбувається дуже швидко (приблизно за чверть години), що вказує на одержання радикалів при термічному розкладі ацетилацетонатів перехідних металів. Але застосування таких високих температур для одержання радикалів є недоцільним, оскільки, поряд з полімеризацією відбувається деструкція полімеру.

На основі одержаних експериментальних даних з'ясовано, що полімеризація α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену відбувається за вільно-радикальним механізмом у присутності β -дикетонатів перехідних металів. Роль ініціаторів процесу полімеризації вінілового олігоестера виконують радикали, які утворюються під час УФ-опромінювання ацетилацетонатів перехідних металів. β -Дикетонати перехідних металів, активовані

УФ-опромінюванням, як ініціатори полімеризації вінілових олігомерів, практично не досліджені. Тому, в даній роботі проведено дослідження полімеризації α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену у присутності β -дикетонатів перехідних металів, для порівняння полімероутворення вінілового олігомера у присутності інших ініціаторів.

1. Вплив часу активації ініціаторів на полімеризацію олігоестера

α,ω -Біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилен характеризується високою реакційною здатністю і може утворювати тривимірні структури. Проходження полімеризації може відбуватися під дією радикалів, у присутності окисно-відновних систем, на повітрі у присутності кисню.

Полімеризація ДФТ у присутності β -дикетонатів перехідних металів, активованих дією УФ-опромінювання, у літературі не описана, у зв'язку з одержанням нового типу олігомера – вінілового олігоестера.

Встановлення залежності полімероутворення ДФТ у присутності β -дикетонатів перехідних металів від часу УФ-опромінювання, дією якого утворюються радикали, що ініціюють процес полімеризації проводили по двом напрямкам:

- вибір часу активації ініціатора УФ-опромінюванням залежно від концентрації ініціатора;
- вибір часу активації ініціатора УФ-опромінюванням при однаковій концентрації ініціатора різної природи β -дикетонатів перехідних металів.

Для вибору часу активації УФ-опромінюванням β -дикетонатів перехідних металів зразки ДФТ опромінювали в інтервалі 60 –

360 с. Час активації підібраний експериментально, за даними стаціонарної полімеризації.

Ініціатор попередньо вводили у толуоловий розчин вінілового олігоестера у розрахункових кількостях. Залежно від природи β -дикетонатів перехідних металів, розчин олігомера набував певного забарвлення: ДФТ з кристалами ацетилацетонату заліза (III) – червоного кольору; ДФТ з кристалами ацетилацетонату кобальту (III) – темно-зеленого кольору; ДФТ з кристалами ацетилацетонату хрому (III) – яскраво-бузкового кольору; ДФТ з кристалами ацетилацетонату нікелю (II) – світло-зеленого кольору. Після нанесення плівок їх витримували на повітрі протягом 15 хвилин для випаровування надлишку розчинника. Плівки на основі одержаного полімеру незалежно від ініціатора – прозорі, не липкі на дотик. Спостерігається зміна інтенсивності забарвлення плівок залежно від природи металу ініціатора. Зміна кольору ініціатора, пов'язана, як зазначено в роботі [37] із зміною валентності металу.

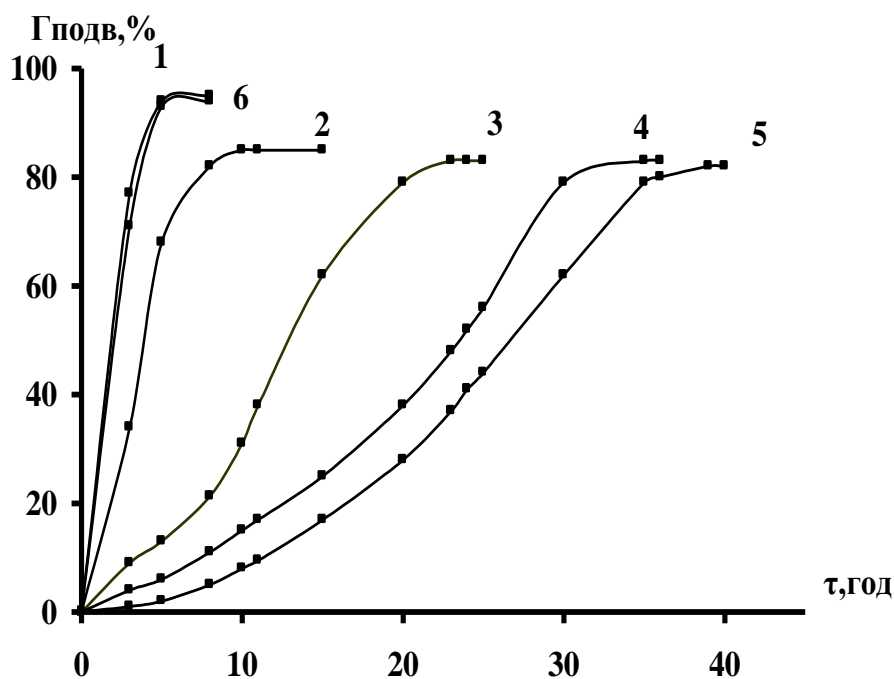


Рис. 2.3. Полімеризація ДФТ при 353 К у плівках товщиною 35 мкм у присутності $\text{Fe}(\text{acac})_3$ залежно від часу активації ініціатора УФ-опромінюванням, с: 1 – 300; 2 - 240; 3 - 180; 4 - 120; 5 – 60; 6 - 360. Концентрація ацетилацетонату заліза (III) 3 %. Температура активації під час УФ-опромінювання 298 К.

Це також свідчить на користь того, що полімеризація відбувається за радикальним механізмом – радикали утворюються за рахунок гомолітичного розпаду хелатного циклу.

Проведено дослідження полімероутворення ДФТ залежно від часу фотоініціювання зразків при однаковій концентрації ініціатора (рис. 2.3).

Як це показано на рис. 2.3, із збільшенням часу фотоініціювання швидкість конверсії підвищується. Так, конверсія подвійних зв'язків (83 %) при часі опромінювання 60 с досягається протягом 37 годин, при часі опромінювання 180 с така ж (83 %) конверсія подвійних зв'язків досягається за 22 години. Зразки ДФТ при цих термінах експозиції, після активації УФ - опромінюванням, залишаються липкими, наочно без змін; і практично, протягом 10-15 годин, взагалі, на зовнішній вигляд, не спостерігається полімеризація.

Для ДФТ, який полімеризується на повітрі, у присутності окисно-відновної системи (ОВС), яка складається з 0,55 % гідропероксид циклогексанону (ГПЦ) і 0,1 % нафтенату кобальту (НК) (у перерахунку на метал), гранична конверсія подвійних зв'язків досягається близько за 4 години. Таким вимогам відповідає час фотоініціювання 300 с і 360 с. Конверсія подвійних зв'язків досягає 93 – 95 % і відповідає $\Gamma_{\text{подв}}$ полімеризації ДФТ, отвердненого у присутності ОВС.

У зв'язку з тим, що при часі фотоініціювання 300 с і 360 с кінетичні криві майже співпадають, збільшення часу (більше 360 с) фотоініціювання необхідного для утворення радикалів з ацетилацетонатів перехідних металів дією УФ-опромінювання не проводили.

Крім того, підвищення часу УФ-опромінювання, внаслідок чого утворюються радикали, які ініціюють процес полімеризації зразків ДФТ, сприяє збільшенню граничної глибини полімеризації від 83 % до 95 % (криві 1-6, рис. 2.3). Швидкість полімеризації ДФТ при часі експозиції 240-360 хвилин (криві 1,2,6 рис. 2.3) на порядок вище, ніж при УФ-опромінюванні протягом 60-180 с.

Більш інформативними є дані наведені на рис. 2.4.

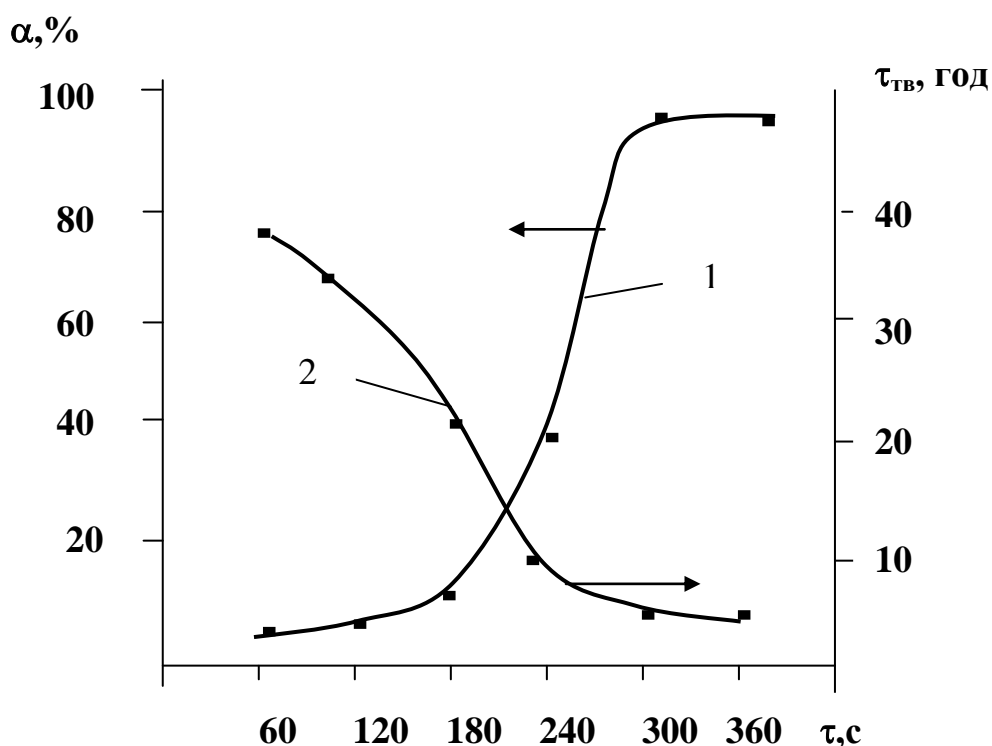


Рис. 2.4. Залежність ступеня перетворення подвійних зв'язків (α) ДФТ (1) при мінімальному терміні твердіння у присутності $\text{Fe}(\text{acac})_3$ концентрацією 3 % і терміну твердіння (2) покриттів від часу активації ініціатора УФ-опромінюванням. Температура активації 298 К. Температура сушіння зразків 353 К.

Як видно з рис. 2.4 (крива 1), ступінь перетворення подвійних зв'язків (α) при полімеризації ДФТ знаходиться в залежності від часу фотоініціювання. При термінові опромінювання 60-180 с α досягає лише до 10 % і змінюється несуттєво. При збільшенні часу фотоініціювання до 240 с спостерігається стрибок і α дорівнює приблизно 38 %. При досягненні часу УФ-опромінювання зразків для утворення радикалів 300 с та більше, зміни ступеня перетворення конверсії подвійних зв'язків, практично не спостерігається. Така ж закономірність має місце і при варіюванні концентрації ініціатора при твердінні плівок ДФТ.

Час досягнення граничних глибин полімеризації залежно від часу експозиції суттєво відрізняється від 3 годин до 37 годин (рис. 3.4). Причому ця залежність не носить рівномірний характер. Різке зниження терміну твердіння відбувається при часі експозиції 240-360 с, а при часі експозиції 300 с та більше термін твердіння практично не змінюється.

Зміна концентрації ініціатора приводить до аналогічних результатів. Залежність ступеня перетворення подвійних зв'язків від часу УФ-опромінювання зразків для активації ініціаторів показує на загальну закономірність підвищення швидкості полімеризації незалежно від концентрації ініціатора (рис. 2.4).

Така ж закономірність спостерігається і при експозиції в інтервалі 60 – 360 с при полімеризації ДФТ у плівках товщиною 35 мкм при температурі активації 298 К у присутності ініціаторів ацетилацетоната хрому (III), кобальту (III) та нікелю (II) (таблиця 2.1).

Аналіз даних таблиці 2.1 показує, що при часі активації ініціаторів УФ-опромінюванням 300 с, термін твердіння плівок

вінілового олігоестера, незалежно від будови електронної оболонки атома металу ініціатора, відповідає, приблизно, терміну твердіння плівок при полімеризації ДФТ на повітрі у присутності окисно-відновної системи. При цьому для ацетилацетонату кобальту (III) і ацетилацетонату заліза (III) досягається максимальний ступінь перетворення подвійних зв'язків і конверсія подвійних зв'язків має значення 93-95 %, що відповідає вимогам для твердіння покриттів на основі ДФТ, ініційованого ОВС і аналогічних олігомерів [158].

Таблиця 2.1

Термін твердіння плівок ДФТ у присутності ацетилацетонатів перехідних металів залежно від часу активації ініціаторів при температурі сушіння 353 К

Ініціатор	Термін твердіння (годин) покриттів ДФТ до досягнення граничної глибини полімеризації при часі фотоініціювання, с					
	60	120	180	240	300	360
Fe(acac) ₃	37	32	22	10	4	4
Co(acac) ₃	33	29	22	8	3,6	3,6
Cr(acac) ₃	-	-	-	13	7,9	7,8
Ni(acac) ₂	-	-	-	12	7,6	7,6

Примітки:

1. Товщина плівок 35 мкм;
2. Температура активації ініціаторів під час УФ-опромінювання 298 К.

Найнижчі граничні глибини полімеризації ДФТ характерні при застосуванні як ініціаторів ацетилацетонату хрому (III) 65-

72 % і ацетилацетонату нікелю (II) 77-82 %. Відповідно, терміни твердіння зростають.

Виходячи з експериментальних даних, для подальших досліджень обраний час активації ініціаторів дією УФ-опромінювання 300 с, незалежно від природи β -дикетонатів перехідних металів.

Дослідження впливу часу активації β -дикетонатів перехідних металів дією УФ-опромінювання на хід полімеризації α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленоксид)етилену надало можливість зробити висновок:

- найбільш раціональним при полімеризації ДФТ є час активації ініціаторів УФ-опромінюванням 300 с.

2. Дослідження полімеризації α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленоксид)етилену залежно від концентрації ініціатора.

Для вибору оптимальної концентрації ініціатора досліджена залежність полімероутворення ДФТ від концентрації β -дикетонатів перехідних металів. Як робочі концентрації обрано концентрації ініціатора від 2 % до 5 % від маси вінілового олігоестера, незалежно від будови електронної оболонки атома металу ініціатора.

Вплив концентрації ацетилацетонату заліза (III), активованого УФ-опромінюванням, на полімеризацію ДФТ досліджували методом розрахунку конверсії подвійних зв'язків у плівках товщиною 15- 35 мкм на повітрі при температурі ініціювання 298 К. Типові кінетичні криві полімеризації ДФТ у плівках товщиною 15 мкм наведені на рис. 2.5.

Для порівняння вивчали полімеризацію ДФТ у плівках товщиною 15-35 мкм на повітрі при різних температурах у

присутності окисно-відновної системи, яка складалась з 0,55 % гідропероксид циклогексанону і 0,1 % нафтенат кобальту в перерахунку на метал. Одержані результати по полімеризації ДФТ, на повітрі у присутності ОВС співпадали з результатами, описаними в [158].

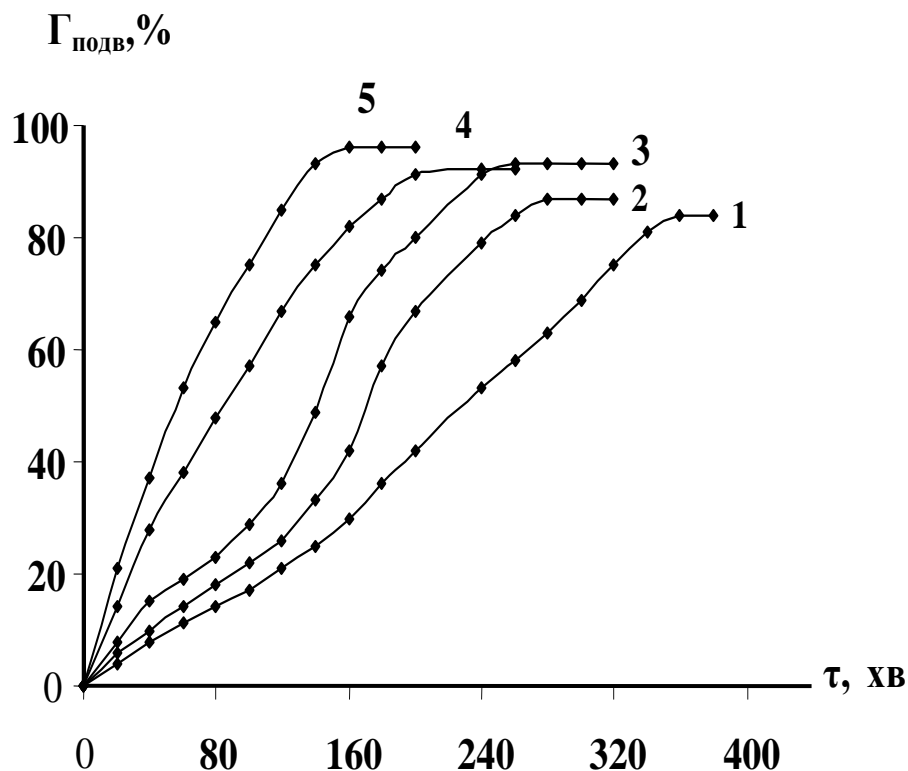


Рис. 2.5. Полімеризація ДФТ при 353 К у плівках товщиною 15 мкм при часі активації ініціатора УФ-опромінюванням 300 с залежно від концентрації $Fe(acac)_3$, %: 1 – 2,5; 3 – 3; 4 – 4; 5 – 5. 2 – ОВС: 0,55% ГПЦ і 0,1% НК.

Полімеризація ДФТ у присутності ОВС на повітрі у плівках відбувається без індукційного періоду (крива 2 рис. 2.5), що обумовлено вільним доступом кисню. Починаючи з найменших глибин окиснення, подвійні зв'язки в умовах полімеризації використовуються не тільки по реакції $HO_2^{\bullet} + M \rightarrow MOOH$, але і в окисно-деструктивних перетвореннях, швидкість яких у 10-20

разів більше ніж швидкість реакції указаної вище, особливо у початковий період конверсії. Досить висока конверсія подвійних зв'язків може бути пояснена, також, пластифікуючим впливом груп -O-O- у тривимірному полімері, який утворюється на повітрі [158].

Граничні глибини полімеризації плівок, ініційованих β -дикетонатами перехідних металів при твердінні (криві 3-5 рис. 2.5) досить близькі і перевищують граничну глибину полімеризації ДФТ, отвердненого на повітрі у присутності ОВС. Виключення складає крива 1 рис. 2.5, яка вміщує мінімальну концентрацію ініціатора (2,5 %). Як видно з рис. 2.5, із збільшенням концентрації ініціатора зростає швидкість полімеризації. Гранична глибина полімеризації ДФТ, отвердненого на повітрі у присутності ОВС, приблизно відповідає граничній глибині полімеризації ДФТ при концентрації β -дикетонатів перехідних металів 2,5 %, але швидкість полімеризації його набагато вище (криві 1,2 рис. 2.5).

Мінімальний час твердіння плівки при концентрації ініціатора 5 %, але застосування таких концентрацій призводить до погіршення фізико-механічних властивостей покриттів (табл. 2.2). Як видно з таблиці 3.2, термін твердіння покриттів ДФТ падає зі збільшенням концентрації ініціатора (150-360 хвилин). Причому збільшення концентрації у 2 рази призводить до падіння терміну твердіння плівок у 2,4 рази.

Якщо розглянути тенденцію зміни конверсії подвійних зв'язків, то збільшення концентрації ініціатора приводить до підвищення $\Gamma_{\text{подв}}$: у межах 3-5 % ініціатора $\Gamma_{\text{подв}}$ складає 93-97 %, а при концентрації ініціатора 5 % $\Gamma_{\text{подв}}$ є найбільшою 96-97 %. Концентрація ініціатора 2,5 % не дає задовільних результатів по полімероутворенню. При терміну старіння 720 годин $\Gamma_{\text{подв}}$ складає 89 %, що нижче загальноприйнятих, при цьому погіршуються

фізико-механічні показники плівок (твердість та міцність при ударі).

Таблиця 2.2

Фізико-механічні показники покриттів ДФТ

Вміст Fe(асас) ₃ , % мас.	Термін твердіння покриттів товщиною 15 мкм при 353 К, хв	Термін старіння покриттів при 298 К, годин	Конверсія подвійних зв'язків, $\Gamma_{\text{подв}}$, %	Фізико-механічні властивості покриттів		
				згин, мм	міцність при ударі, Н•м	відносна твердість
2,5	360	24	84	4	4,5	0,66
		168	88	4	4,5	0,65
		720	89	3	4,0	0,65
3	240	24	93	5	4,5	0,66
		168	94	5	5,0	0,66
		720	95	4	5,0	0,67
4	200	24	92	3	4,0	0,53
		168	94	3	4,0	0,55
		720	95	4	3,5	0,55
5	150	24	96	3	3,5	0,50
		168	97	3	3,5	0,53
		720	97	4	3,5	0,55

Примітка. Температура активації ініціаторів під час УФ-опромінювання 298 К.

При високих концентраціях ініціатора (4 % та вище) спостерігається різке погіршення фізико-механічних показників покриттів (міцність при ударі 3,5 – 4 Н•м; відносна твердість 0,53-0,55), що виключає застосування β -дикетонатів перехідних металів з концентраціями більше 4 % для полімеризації ДФТ. Концентрація ініціатора 3 %, активованого дією УФ-

опромінювання, відповідає вимогам для одержання плівок на основі α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену.

Під час проведення полімеризації α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену у плівках товщиною 35 мкм у присутності активованого ацетилацетоната заліза (III) загальні закономірності полімероутворення збігаються з результатами досліджень для плівок товщиною 15 мкм. Термін твердіння покриттів товщиною 35 мкм при однаковій температурі сушіння вище несуттєво (260 хвилин), порівняно з плівками товщиною 15 мкм (240 хвилин) (таблиці 2.2 та 2.3).

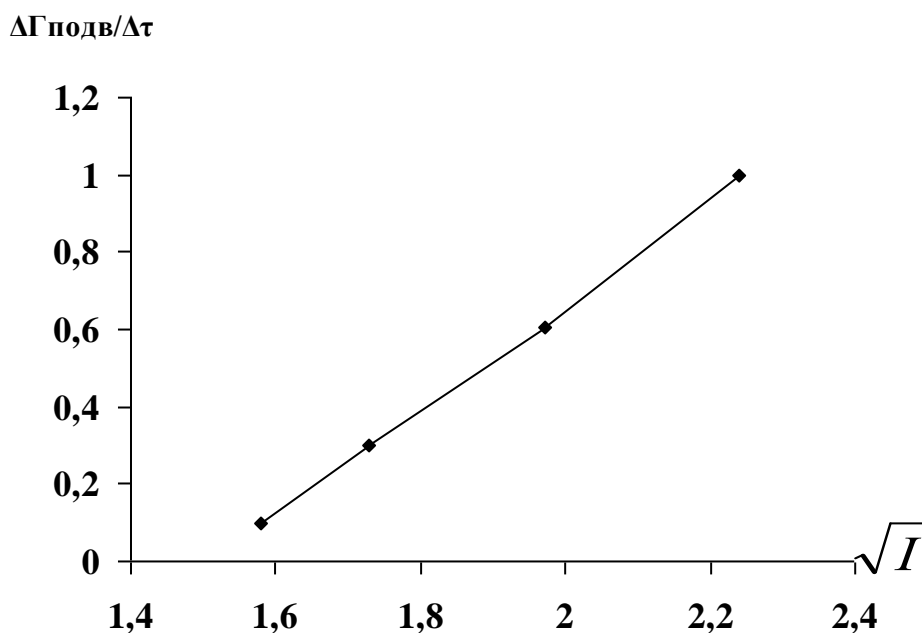


Рис. 2.6. Залежність початкової швидкості полімеризації ДФТ при 353 К у плівках товщиною 15 мкм при часі активації ініціатора УФ-опромінюванням 300 с від концентрації ініціатора $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

Використовуючи дані, наведені на рис. 2.5, розрахована залежність початкової швидкості полімеризації α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену від концентрації ініціатора $[I]^{0,5}$ має

лінійний характер, що свідчить про вільно-радикальний механізм полімеризації (рис 2.6).

Вплив концентрації ініціатора на полімероутворення ДФТ досліджено і в присутності ацетилацетонату кобальту (III) з концентрацією в інтервалі 2 % - 5 % (рис. 2.7).

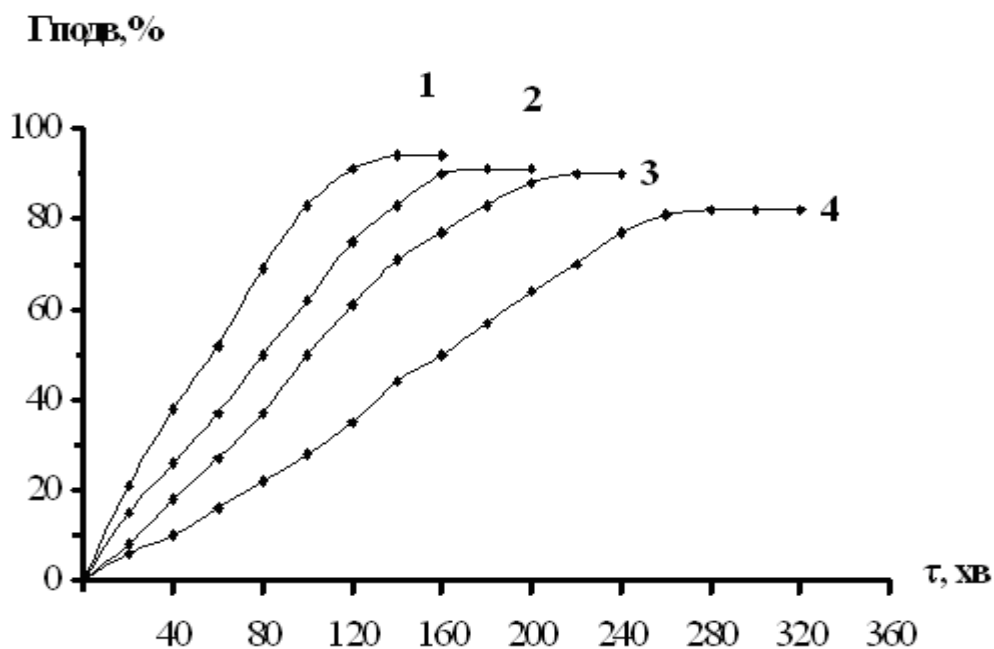


Рис. 2.7. Полімеризація ДФТ при температурі активації ініціатора 298 К у плівках товщиною 35 мкм, час активації УФ-опромінюванням 300 с, концентрація ініціатора (ацетилацетонат кобальту(III)), % : 1 – 5; 2 – 4; 3 – 3; 4 – 2.

В результаті досліджень виявлено, що швидкість полімеризації ДФТ у присутності ацетилацетонату кобальту (III) відбувається подібно умовам до полімероутворення ДФТ, ініційованого ацетилацетонатом заліза (III). При концентрації ацетилацетонату кобальту 5 % конверсія подвійних зв'язків досягає 92 % за 140 хвилин (крива 1 рис. 2.7); при вмістові

ініціатора 2 % конверсія подвійних зв'язків 82 % досягається за 280 хвилин (крива 4 рис. 2.7).

Швидкість полімеризації (криві 1-4 рис. 2.7) зростає зі збільшенням концентрації ацетилацетонату кобальту (III). Взагалі, полімероутворення ДФТ, ініційованого у присутності $\text{Co}(\text{acac})_3$ проходить швидше, порівняно з $\text{Fe}(\text{acac})_3$, гранична конверсія подвійних зв'язків вища.

Загально прийнято, що для значного прискорення реакції росту ланцюга та одержання полімерів із більшою молекулярною масою використовують невеликі концентрації ініціатора (приблизно 2-4 % від маси олігомерів), а якщо необхідно проводити процес полімеризації за короткий час, то використовують більш високу концентрацію ініціатора [172].

Виходячи з аналізу швидкості полімероутворення α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену, фізико-механічних показників покриттів на його основі найбільш відповідна концентрація ініціатора, активованого дією УФ-опромінювання, 3 %, яка і обрана робочою для подальших досліджень.

3. Полімеризація олігоестера залежно від атома металу β -дикетонатів

Для вибору оптимального варіанта ініціатора проведено дослідження полімеризації ДФТ у плівках товщиною 35 мкм у присутності ацетилацетонатів кобальту (III), заліза (III), хрому (III) та нікелю (II), активованих дією УФ-опромінювання. Як робочу характеристику для активації ініціатора обрано час УФ-опромінювання зразків вінілового олігоестера 300 с і концентрацію ініціатора 3 %. Для порівняння вивчали полімеризацію ДФТ в умовах експерименту у присутності ОВС.

Результати досліджень представлені на рис. 2.8.

Полімеризація ДФТ, незалежно від способу ініціювання й атома металу ініціатора відбувається без індукційного періоду (криві 1-5 рис. 2.8).

Відсутність індукційного періоду при полімеризації ДФТ у присутності ОВС на повітрі й ацетилацетонатів перехідних металів (криві 1-5 рис. 2.8) обумовлена вільним доступом кисню.

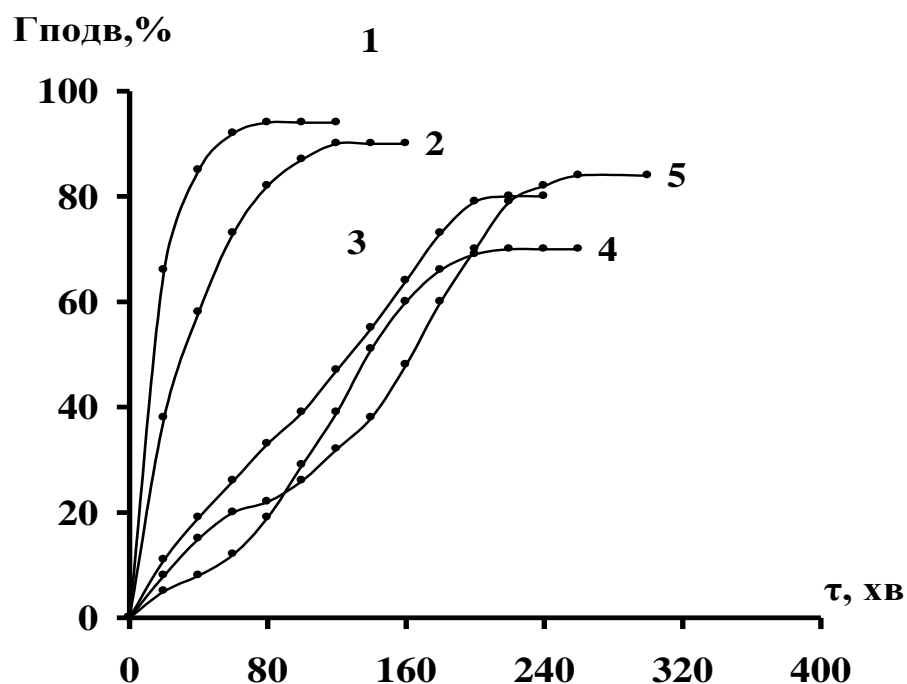


Рис. 2.8. Конверсія подвійних зв'язків ДФТ у плівках товщиною 35 мкм при температурі сушіння 353 К з концентрацією ініціатора 3 %. Температура активації ініціаторів УФ-опромінюванням 343 К при часі 300 с. Ініціатори: : 1 – Co(acac)₃; 2 – Fe(acac)₃; 3 - Ni(acac)₂; 4 - Cr(acac)₃. 5 – ОВС: 0,55 % ГПЦ і 0,1% НК.

Як видно з рис. 2.8, швидкість полімеризації ДФТ залежить від атома перехідного металу. При ініціюванні ацетилацетонатом кобальту (III) (крива 1 рис. 2.8) швидкість полімеризації

максимальна і гранична глибина полімеризації досягається за 80 хвилин.

Граничні глибини полімеризації (92-94 %) плівок досить близькі для ацетилацетонату кобальту (III), ацетилацетонату заліза (III) і перевищують не на багато граничну глибину полімеризації ДФТ, отвердненого у присутності ОВС (криві 1,2,5 рис. 2.8). При застосуванні ацетилацетонату хрому (III) і ацетилацетонату нікелю (II) (криві 3,4 рис. 2.8) відбувається як зменшення граничних глибин полімеризації (70-84 %), так і уповільнення швидкості полімеризації порівняно з такими для ДФТ, ініційованим ОВС.

Терміни твердіння ДФТ, ініційованого ацетилацетонатом нікелю (II), ацетилацетонатом хрому (III) при температурі активації ініціатора 343 К і ДФТ, отвердненого у присутності ОВС відрізняються не суттєво і складають 220-260 хвилин.

Виходячи з дослідження полімеризації ДФТ, ініційованого ацетилацетонатами перехідних металів, встановлено, що швидкість полімеризації вінілового олігоестера суттєво залежить від будови електронної оболонки атома металу ініціатора. Метали, які входять до складу ініціаторів, відносяться до *d*-елементів і мають валентну електронну конфігурацію: $3d^5 4s^1$; $3d^6 4s^2$; $3d^7 4s^2$; $3d^8 4s^2$ для Cr, Fe, Co, Ni відповідно. У *d*-елементів під час УФ-опроміювання валентними є електрони зовнішнього шару. Ці обставини будови електронної оболонки обумовлюють певні хімічні особливості. Відомо, що підвищена стабільність характерна вакантним, повністю заповненим, а також на половину заповненим орбіталям. Зменшення кількості неспарених електронів та одночасне зменшення радіусів йонів приводить до підвищення стабільності комплексів, які утворюють перехідні *d*-елементи, що і визначає хімічну активність металу.

З'ясовано, що на ініціюючу активність ацетилацетонатів суттєво впливає термостабільність. Відомо, що ацетилацетонати розкладаються в інтервалі від 300 до 673 К. Metали по термостабільності їх ацетилацетонатів утворюють наступний ряд: Cr(III) > Al(III) > Ni(II) > Cu(II) > Fe(III) > Co(II) > Co(III) > Mn(III). Однозначних закономірностей зміни термостабільності від атомного номера металу не встановлено [69].

В наших дослідженнях по ініціюючій здатності ацетилацетонати утворюють наступний ряд активності: Co(acac)₃ > Fe(acac)₃ > Ni(acac)₂ > Cr(acac)₃, що відповідає літературним даним [69].

Прискорення полімеризації ДФТ спостерігається при застосуванні ацетилацетонату кобальту (III), ацетилацетонату заліза (III) порівняно з ініціаторами на основі нікелю, хрому, активованими УФ-опромінюванням.

Відсутність індукційного періоду, висока загальна швидкість полімероутворення ДФТ, ініційованого ацетилацетонатами перехідних металів, яка перевищує у два рази швидкість полімеризації ДФТ у присутності ОВС, свідчить про високу ефективність, взагалі, β-дикетонатів перехідних металів як ініціаторів. Аналізуючи дані рис. 2.8, можна стверджувати, що найбільш ефективними є ініціатори – ацетилацетонату кобальту (III) і ацетилацетонату заліза (III). Ініціююча активність хелатів на основі β-дикетонатів, як зазначено [71] визначається ефективністю радикалоутворення.

Дані фізико-механічних показників покриттів на основі ДФТ, отвердненого при температурі активації 298 К (таблиця 2.3) у присутності розглянутих ініціаторів підтверджують найбільшу ефективність полімеризації при застосуванні ацетилацетонату

кобальту (III) і ацетилацетонату заліза (III), які й обрані для подальших досліджень.

Порівняння фізико-механічних властивостей покриттів показує, що найкращі властивості, характерні покриттям, твердіння яких проводили у присутності $\text{Co}(\text{acac})_3$ і $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

Таблиця 2.3

Фізико-механічні показники покриттів ДФТ

Ініціатор	Термін твердіння покриттів товщиною 35 мкм при 353 К, хв	Термін старіння покриттів при 298 К, годин	Конверсія подвійних зв'язків, $\Gamma_{\text{подв}}$, %	Фізико-механічні властивості покриттів		
				згин, мм	міцність при ударі, Н/мм	відносна твердість
$\text{Co}(\text{acac})_3$	220	24	92	5	5,0	0,66
		168	93	5	5,0	0,68
		720	95	5	5,0	0,68
$\text{Ni}(\text{acac})_2$	320	24	80	3	3,0	0,52
		168	82	3	3,0	0,52
		720	82	3	3,5	0,53
$\text{Cr}(\text{acac})_3$	330	24	70	2	3,5	0,39
		168	72	2	3,5	0,4
		720	72	3	3,5	0,4
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	260	24	92	5	5,0	0,66
		168	93	5	5,0	0,66
		720	93	5	4,5	0,67
ОВС	260	24	90	5	5,0	0,66
		168	90	5	4,0	0,66
		720	92	5	4,0	0,68

Примітка. Температура активації ініціаторів під час

УФ-опромінювання 298 К.

Плівки мають згин 5 мм, що відповідає згину покриттів ДФТ, отверднених у присутності окисно-відновної системи. Крім того, всі плівки мають відносну твердість у межах 0,66-0,68 незалежно від терміну старіння покриттів, а міцність при ударі (4,5-5 Н·м) вища порівняно з ДФТ, отверденим у присутності ОВС (4-5 Н·м).

Фізико-механічні показники плівок ДФТ у присутності ініціаторів $\text{Cr}(\text{acac})_3$ і $\text{Ni}(\text{acac})_2$ набагато гірше (табл. 2.3), незалежно від терміну старіння покриттів. Це стосується, у першу чергу, міцності покриттів (міцність при ударі 3-3,5 Н·м) і інших показників.

Виходячи із сукупності фізико-механічних властивостей плівок і швидкості полімеризації, найбільш придатними до ініціювання полімеризації α, ω -біс(вініл-о-фталатетиленоксид)етилену є ініціатори на основі ацетилацетонату кобальту (III) і ацетилацетонату заліза (III), які активовані УФ-опромінюванням.

Дослідження впливу β -дикетонатів перехідних металів як ініціаторів, активованих дією УФ-опромінювання, на хід полімеризації вінілового олігоестера надало можливість зробити наступні висновки:

- при концентрації ініціатора 3 %, незалежно від електронної конфігурації атома металу, досягається раціональна швидкість полімеризації α, ω -біс(вініл-о-фталатетиленоксид)етилену з отриманням плівок, які мають гарні фізико-механічні властивості;

- ініціатори, активовані дією УФ-опромінювання під час полімеризації α, ω -біс(вініл-о-фталатетиленоксид)етилену по ініціюючій здатності утворюють ряд активності: $\text{Co}(\text{acac})_3 > \text{Fe}(\text{acac})_3 > \text{Ni}(\text{acac})_2 > \text{Cr}(\text{acac})_3$;

- для робочих досліджень обрано ініціатори $\text{Fe}(\text{acac})_3$ і $\text{Co}(\text{acac})_3$ при концентрації 3 % (мас.) і часі активації УФ-опромінюванням 300 с.

ГЛАВА 3.
**ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ВІНІЛОВОГО ОЛІГОЕСТЕРА У
ПРИСУТНОСТІ β -ДИКЕТОНАТІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ,
АКТИВОВАНИХ УФ-ОПРОМІНЮВАННЯМ**

Раціональний вибір ініціаторів, активованих дією УФ-опромінювання, надає можливість провести більш глибоке дослідження полімеризації ДФТ. В даній главі представлені результати дослідження полімеризації вінілового олігоестера - α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленоксид)етилену у присутності β -дикетонатів перехідних металів залежно від умов проведення полімеризації.

Для підтвердження результатів дослідження по полімероутворенню ДФТ, ініційованого ацетилацетонатами перехідних металів, (конверсії подвійних зв'язків) у присутності різних ініціаторів (рис. 2.2, 2.4, 2.5, 2.7) проведене порівняння зміни концентрації подвійних зв'язків (C=C) у ході полімеризації, використовуючи ІЧ-спектральний метод дослідження.

За зміною концентрації подвійних зв'язків слідкували по зміні інтенсивності смуги поглинання при 1595 см^{-1} , яка, відповідно літературним даним, віднесена до валентних коливань подвійного зв'язку [163], оскільки, інтенсивність цієї смуги пропорційна кількості C=C зв'язків. Як внутрішній стандарт використовували смугу поглинання при 1709 см^{-1} , віднесену до валентних коливань карбонільної групи (C=O), яка в ході плівкотворення залишається незмінною. Інші смуги поглинання відповідають описаним у [158]. Віднесення смуг поглинання карбонільної і вінільної груп потребує пояснення, бо в літературі

наведені смуги поглинання цих груп для олігоестеракрилатів, які відрізняються чисельними значеннями від наведених вище.

В роботі [13] наведені дані ІЧ-спектрів для деяких олігоестеракрилатів. Так, для МЕКДЕ (біс(метакрилоїлоксіетиленоксикарбонілокси)окси) наведені характеристичні смуги поглинання при 1760 см^{-1} ($-\text{C}(\text{O})-$) і 1730 см^{-1} ($=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$), а характеристична смуга поглинання групи $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ розташована при 1640 см^{-1} . Якщо розглянути структурну формулу МЕКДЕ, то в наявності є три карбонільні групи з різним оточенням сусідніх атомів, а виявлені тільки дві карбонільні групи. Це пояснюється тим, що в олігоестеракрилатах типу МГД-о-ф, МГД-і-ф, МЕКГД, МГКЕ, МЕКГЕ відбувається зливання та уширення характеристичних смуг поглинання карбонільного кисню в групах $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ ($1710-1725\text{ см}^{-1}$) і $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ ($1742-1747\text{ см}^{-1}$) в одну з максимумом $1735-1738\text{ см}^{-1}$ [13, с.248] Фактично, для МЕКДЕ спостерігається лише одна характеристична смуга поглинання при 1730 см^{-1} . Для сполук іншої будови (МЕКГЕ), при $1737, 1707\text{ см}^{-1}$ розташовані $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, а при 1620 см^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$). Якщо у склад олігоестеракрилату входить кремній (наприклад, сполука $\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2)_3$), то $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ розташовані при 1725 см^{-1} , а $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ при 1640 см^{-1} . При порівнянні структурних формул олігоестерів, наприклад, МЕКДЕ та ДФТ, помітно, що карбонільні групи, пов'язані з вінільною групою відрізняються структурою: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ (ДФТ) і $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ (МЕКДЕ), тому повинні відрізнятися і смуги поглинання

групи $C=O$, що і спостерігається на практиці.

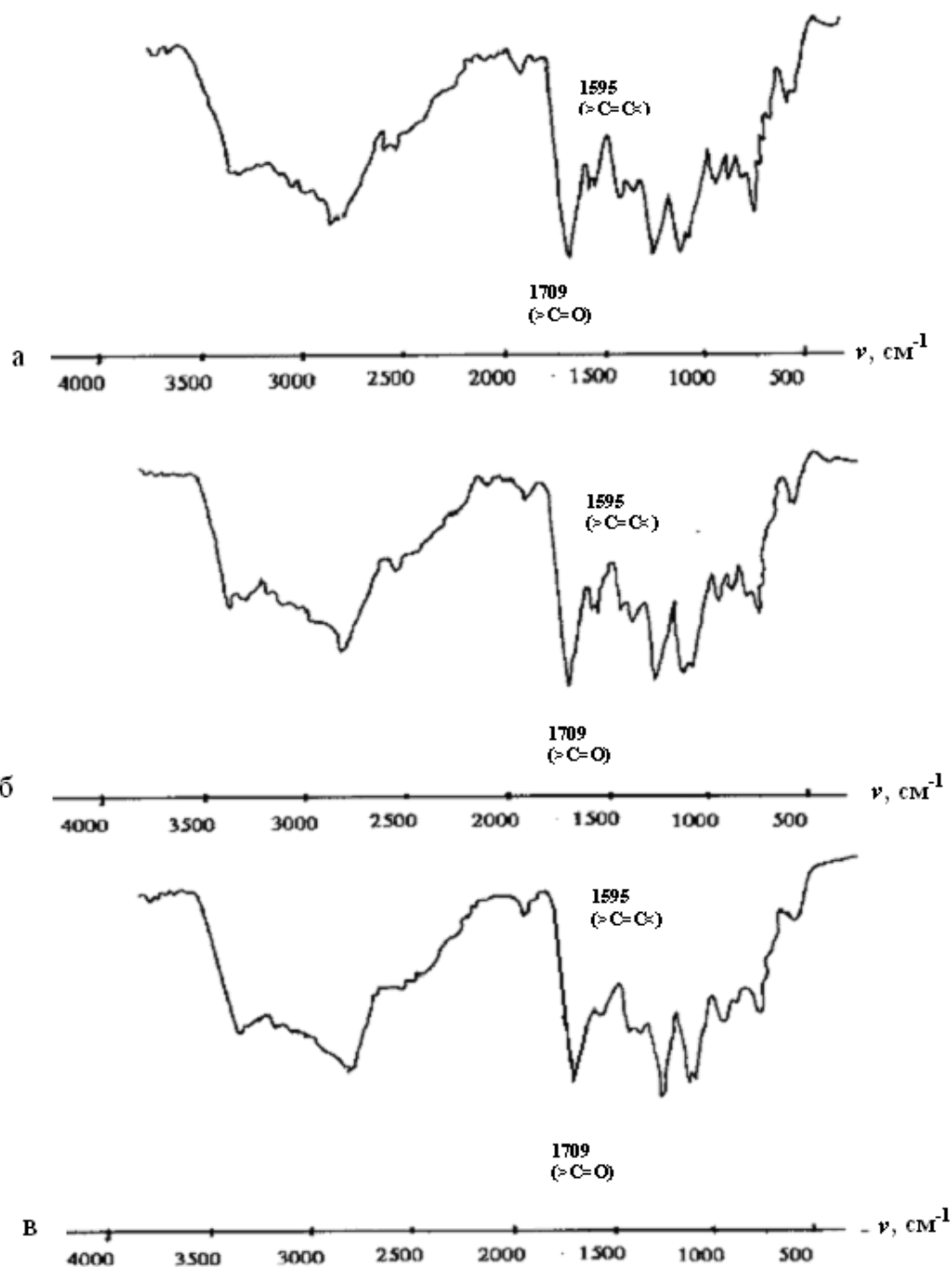


Рис. 3.1. ІЧ-спектри (KBr) плівок ДФТ товщиною 35 мкм, отверднених у присутності $Fe(acac)_3$ (3 %) при температурі активації 298 К і температурі сушіння 358 К: а - через 1 хвилину після УФ-опромінювання; б - через 60 хвилин після УФ-опромінювання; в - через 120 хвилин після УФ-опромінювання. Час УФ-опромінювання 300 с.

Введення в плівку ДФТ ініціаторів, які мають у своєму складі карбонільні групи, призводить до зливання смуг поглинання карбонільних груп і в наявності в ІЧ-спектрів ДФТ, отвердненого у присутності ініціаторів β -дикетонатів перехідних металів, є смуга поглинання при 1709 см^{-1} .

В свою чергу, за рахунок впливу карбонільної групи карбоксильного залишку ДФТ, положення і інтенсивність смуги поглинання подвійного зв'язку змінюється: характеристична частота знижується до 1595 см^{-1} , що добре узгоджується з літературними даними [163].

Пошарова зміна перетворення подвійних зв'язків методом ІЧ-спектроскопії у даній роботі не проводилась і не досліджувалася залежність конверсії подвійних зв'язків від часу активації ініціатора дією УФ-опромінювання.

Деякі ІЧ-спектри ДФТ у плівках у присутності ацетилацетонату кобальту (III) і ацетилацетонату заліза (III) залежно від часу твердіння при постійному часі активації ініціаторів УФ-опромінюванням (300 с) наведені на рис. 3.1 та 3.2.

Як видно з рис. 3.1 і 3.2, спостерігається зміна інтенсивності поглинання смуги при 1595 см^{-1} , залежно від часу твердіння плівки, при незмінній інтенсивності смугі поглинання карбонільної групи.

Так, через 60 хвилин після активації ініціаторів УФ-опромінюванням плівки, виходячи з даних ІЧ-спектра, конверсія подвійних зв'язків складає 24 %, а через 120 хвилин - 54 %, що добре узгоджується з експериментальними даними по конверсії подвійних зв'язків у плівках, одержаними броматометричним методом (крива 3 рис. 3.17).

Будова електронної оболонки атома перехідного метала ініціатора не має суттєвого впливу на зміну інтенсивності смуг поглинання і загальну картину полімеризації.

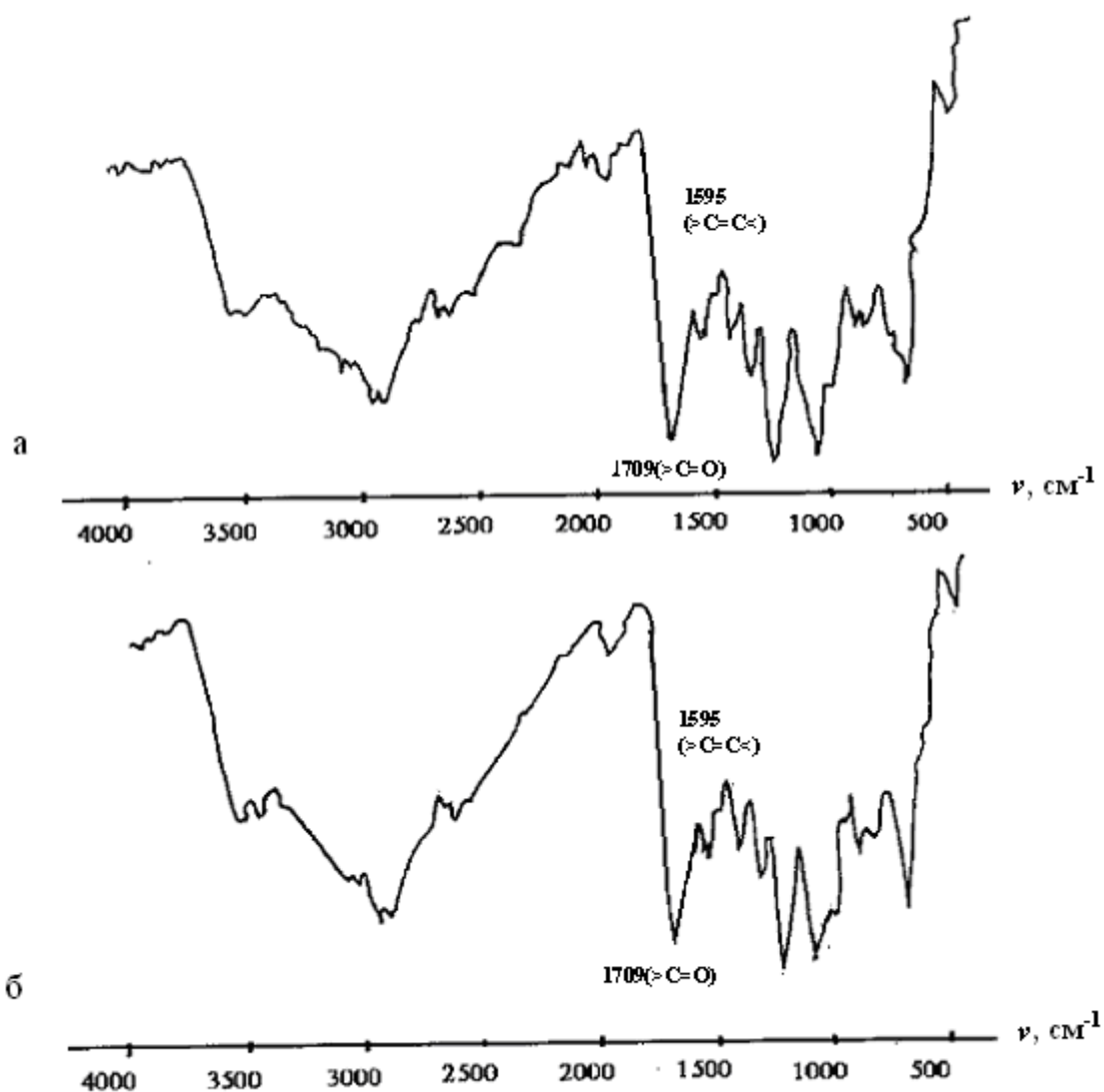


Рис. 3.2. ІЧ-спектри (КВг) плівок ДФТ у присутності $\text{Co}(\text{acac})_3$ з концентрацією 3 % у плівках товщиною 35 мкм при температурі активації ініціаторів 298 К і часу активації 300 с: а – до ініціювання; б - через 60 хвилин після УФ-опромінювання. Температура сушіння 358 К.

На рис. 3.2 наведені деякі ІЧ-спектри плівок ДФТ у присутності ацетилацетонату кобальту (III) залежно від терміну твердіння.

Зміна інтенсивності смуги поглинання при 1595 см^{-1} через 1 хвилину після УФ-опромінювання не спостерігається порівняно зі спектром плівки до УФ-опромінювання (крива 1 рис. 3.1 і крива 1 рис. 3.2), як і не змінюється загальна картина спектру при використанні ініціаторів різної хімічної природи. Через 60 хвилин після активації ацетилацетонату заліза (III) УФ-опромінюванням протягом 300 с у плівках зразків ДФТ конверсія подвійних зв'язків складає приблизно 27 % (крива 2 рис. 2.2), що добре узгоджується з даними, одержаними броматометричним методом (крива 3 рис. 2.7).

Якщо порівняти дані ІЧ-спектрів (рис. 3.1 і рис. 3.2), то помітно, що зміна інтенсивності смуги поглинання $\text{C}=\text{C}$, залежить від хімічної будови метала ініціатора, для одного і того ж терміну твердіння плівок ДФТ. Так, 27 % конверсії подвійних зв'язків відбувається за 60 хвилин при твердінні в присутності ацетилацетонату кобальту (III) (крива 2 рис. 3.2) і через 75 хвилин у присутності ацетилацетонату заліза (III) (крива 2 рис. 3.1). Зміна інтенсивності поглинання характеристичних смуг при 1590 см^{-1} залежить від проходження конверсії подвійних зв'язків під час полімероутворення ДФТ і підтверджує, що збільшення швидкості полімеризації олігомера при застосуванні ацетилацетонату кобальту (III) порівняно з ацетилацетонатом заліза (III) має місце.

По мірі твердіння плівок загальна характеристика ІЧ-спектрів змінюється. Після досягнення граничної глибини полімеризації у плівках, незалежно від будови електронної оболонки атома метала ініціатора, спектри мають однаковий вигляд. Відбувається гасіння

смуг поглинання по всьому спектру, що може бути пояснено утворенням тривимірного полімеру.

1. Дослідження кінетики накопичення тривимірного полімеру

Для процесу полімеризації при твердінні вінілового олігоестера у присутності ініціатора нерідко більш інформативною виявляється кінетика накопичення тривимірного полімеру.

Важливість вмісту просторового полімеру підкреслюється його прямим зв'язком із більшістю фізико-механічних та захисних показників покриттів. З точки зору експлуатаційних характеристик покриттів певний інтерес має лише гранична конверсія подвійних зв'язків (табл. 2.2 і табл. 2.3), оскільки стійкість покриттів до атмосферного старіння, як правило, пропорційна $\Gamma_{\text{подв.гран}}$. Стійкість до старіння зменшується із зростанням залишкової ненасиченості плівок.

Вміст сітчастого полімеру ($\Gamma_{\text{тр}}$) визначали гравіметрично після екстракції плівок у киплячому ацетоні протягом 6 годин [164].

Залежність у часі виходу тривимірного полімеру при полімеризації ДФТ у плівках товщиною 35 мкм у присутності ацетилацетонату заліза (III) наведено на рис. 3.2.

У всіх випадках незалежно від концентрації ініціатора має місце індукційний період тривимірної полімеризації (криві 1-3 рис. 3.3). Вважають, що в індукційний період відбувається формування проміжних розчинних полімерів із поліпероксидним ланцюгом і спостерігається зростання в'язкості плівкотвірного субстрату. Висока в'язкість утруднює дифузю кисню в плівку. При цьому зростає також функціональність проміжних полімерів і зменшуються деструктивні процеси, що сприяє утворенню перших

порцій тривимірного полімеру. Індукційний період при полімеризації вінілових олігомерів обумовлений присутністю кисню повітря. Утворення розчинних полімерів завжди є попереднім явищем перед формуванням просторово - сітчастих полімерів [88].

Термін індукційного періоду залежить від концентрації ініціатора: із збільшенням концентрації ініціатора термін індукційного періоду зростає (криві 1-3 рис. 3.3 і криві 1-3 рис. 3.5). При цьому збільшення концентрації ініціатора з 3 % до 5 % приводить до збільшення терміну індукційного періоду приблизно в 2 рази для $\text{Fe}(\text{асас})_3$ і в 3 рази для $\text{Co}(\text{асас})_3$. Тобто, природа ініціатора має вплив на термін індукційного періоду.

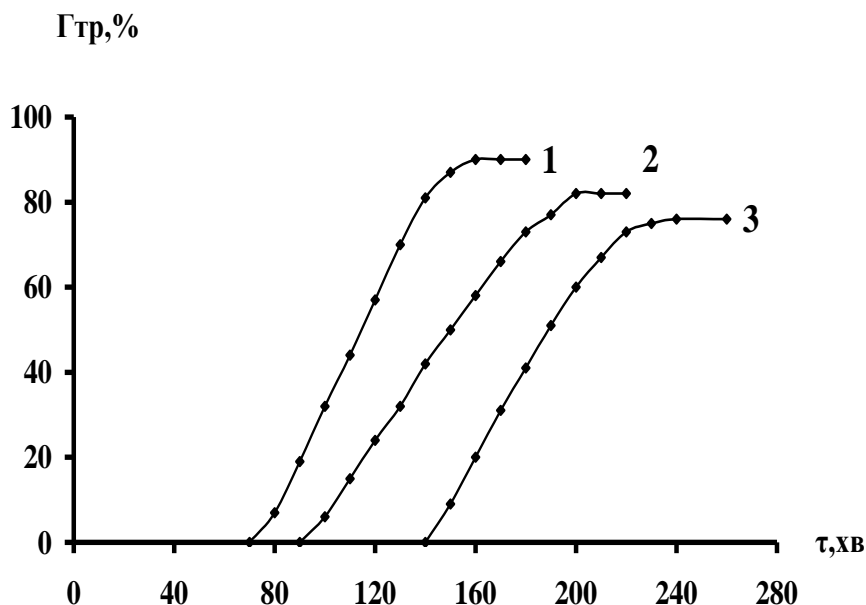


Рис. 3.3. Залежність у часі виходу тривимірного полімеру при полімеризації ДФТ у плівках товщиною 35 мкм при температурі активації ініціатора 298 К і температурі сушіння зразків 353 К у присутності $\text{Fe}(\text{асас})_3$ із концентрацією, %: 1 – 3; 2 – 4; 3 – 5. Час активації 300 с.

Зі збільшенням концентрації ініціатора від 3 % до 5 % відбувається гальмування утворення тривимірного полімеру. Так, при концентрації ініціатора 3 % за 160 хвилин утворюється 90 % тривимірного полімеру, а при концентраціях 4 % і 5 % за цей же час утворюється $\Gamma_{\text{тр}}$ 58 % і 20 %, відповідно.

Збільшення концентрації ініціатора призводить до падіння утворення сітчастого полімеру. При концентрації ініціатора 4 % максимальна величина утворення тривимірного полімеру 82 % має місце через 200 хвилин після активації ініціаторів дією УФ-опромінювання (крива 2 рис. 3.3), а при полімеризації в присутності 5 % ініціатора максимальна величина $\Gamma_{\text{тр}}$ – 75 % досягається через 230 хвилин після початку полімеризації (крива 3 рис. 3.3).

Швидкість утворення тривимірного полімеру також падає із збільшенням концентрації ініціатора. Все це пояснює погіршення фізико-механічних властивостей плівок у присутності ацетилацетонатів перехідних металів з різною концентрацією (табл. 2.2).

На рис. 3.4 показано залежність швидкості тривимірної полімеризації від вмісту тривимірного полімеру в плівках ДФТ у присутності β -дикетонатів перехідних металів. Помітно (крива 1 рис. 2.4), що найбільша швидкість тривимірної полімеризації досягається при концентрації ініціатора 3 %, при цьому для розглянутих концентрацій ініціатора, $\Gamma_{\text{тр}}$ досягає максимального значення (90 %), тому плівки мають більш гарні фізико-механічні властивості (таблиця 2.2).

Незважаючи на більший термін твердіння при концентрації ініціатора 3 % (240 хвилин, порівняно з концентрацією 5 % - 150 хвилин), покриття мають більш гарні фізико-механічні властивості, наприклад, міцність при ударі 4,5-5 Н·м, а при

концентрації ініціатора 5 % міцність при ударі 3,5 Н·м для плівок однакової товщини. Збільшення концентрації β -дикетонатів перехідних металів призводить як до падіння швидкості утворення сітчастого полімеру, так і величини $\Gamma_{тр}$ (криві 1-3 рис. 3.4).

Одержані експериментальні дані свідчать про те, що із збільшенням концентрації ініціатора відбувається гальмування утворення тривимірного полімеру у плівках фотохімічно ініційованого вінілового олігоестера.

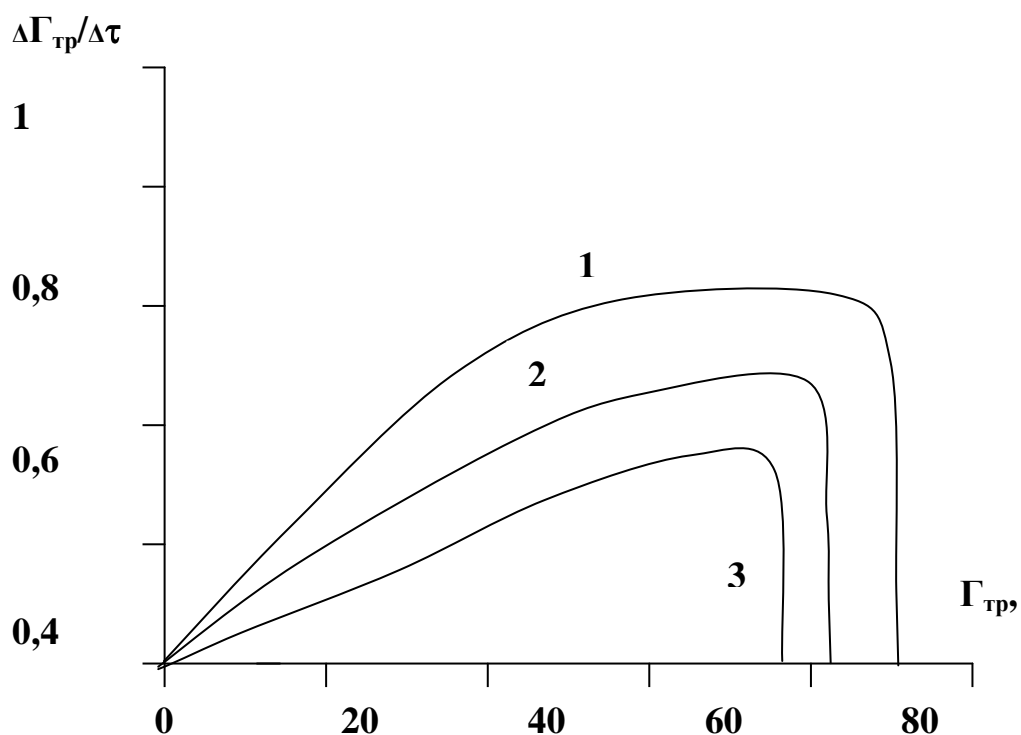


Рис. 3.4 Залежність швидкості тривимірної полімеризації від вмісту тривимірного полімеру у плівках ДФТ товщиною 35 мкм при 353 К з концентрацією $\text{Fe}(\text{acac})_3, \%$: 1 - 3; 2 - 4; 3 - 5. Час активації ініціатора УФ-опромінюванням 300 с. Температура активації 343 К.

Така ж закономірність спостерігається і при використанні як ініціаторів ацетилацетонату кобальту (III) під час полімеризації ДФТ (рис. 3.5). Зі збільшенням концентрації $\text{Co}(\text{acac})_3$ термін

індукційного періоду збільшується, але взагалі він менший, порівняно з аналогічними концентраціями $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (рис. 3.3).

Швидкість утворення тривимірного полімеру теж зростає. Спостерігається також і збільшення утворення тривимірного полімеру при однакових концентраціях ініціаторів різної хімічної будови: при концентрації ацетилацетонату кобальту (III) 5 % $\Gamma_{\text{тр}}$, що відповідає 85 % досягається за 200 хвилин (крива 3 рис. 3.5), порівняно з ацетилацетонатом заліза (III) $\Gamma_{\text{тр}}$, який досягає за 230 хвилин і складає 75 % (крива 3 рис. 3.3).

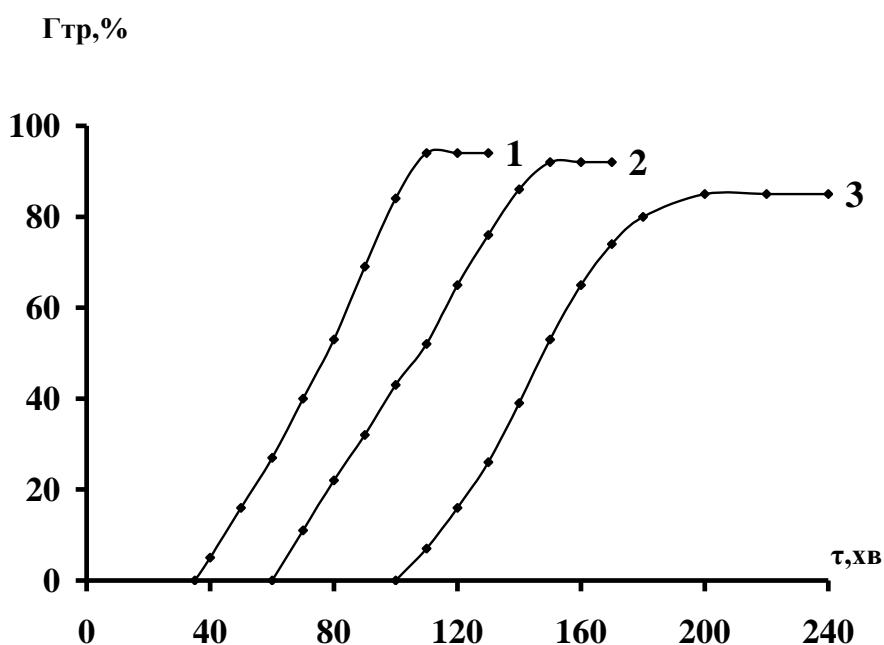


Рис. 3.5. Залежність у часі виходу тривимірного полімеру при полімеризації ДФТ у плівках товщиною 35 мкм при температурі активації ініціаторів 298 К і температурі сушіння зразків 353 К у присутності $\text{Co}(\text{acac})_3$ з концентрацією, %: 1 – 3; 2 – 4; 3 – 5. Час активації УФ-опромінюванням 300 с.

Підвищення температури фотоініціювання сприяє підвищенню швидкості полімеризації (криві 1-4 рис. 2.8) і збільшенню граничних глибин полімеризації для плівок ДФТ у

присутності β -дикетонатів перехідних металів різної хімічної будови.

Підвищення температури або товщини плівки приводить до підвищення швидкості накопичення розчинних полімерів. По характеру кінетичних кривих накопичення тривимірного полімеру та кривих конверсії подвійних зв'язків, можна зробити припущення, тривимірний полімер утворюється з проміжних, розчинних полімерів. Перевірка цього припущення проведена шляхом вивчення полімеризації в різних умовах: залежно від температури, товщини плівки. В результаті досліджень підтверджено, що полімеризаційна здатність, (оцінювалась по величині індукційного періоду, максимальному виходу тривимірного полімеру), по мірі падіння ненасиченості полімерів зменшується. Це пов'язано з окисненням та окисною деструкцією [88].

Досліджено вплив атома металу ініціатора на полімеризацію α, ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену (рис. 3.6).

Для порівняння процесу полімеризації вивчали утворення тривимірного полімеру у плівках ДФТ на повітрі, отверднених у присутності окисно-відновної системи.

Термін індукційного періоду залежить від електронної конфігурації атома металу (рис. 3.14) а також від природи ініціатора і зростає в ряду $\text{Cr}(\text{acac})_3 > \text{Ni}(\text{acac})_2 > \text{OVC} > \text{Fe}(\text{acac})_3 > \text{Co}(\text{acac})_3$.

Крім того, при використанні ініціаторів однієї хімічної будови й однакових концентрацій, спостерігається залежність терміну індукційного періоду тривимірної полімеризації від температури активації УФ-опромінюванням (крива 1 рис. 3.5 і крива 1 рис. 3.6), наприклад, ацетилацетонату кобальту (III). При температурі активації цього ініціатора 298 К індукційний період

складає 38 хвилин, а при 343 К - лише 10 хвилин. Така ж закономірність спостерігається і при полімеризації ДФТ, у присутності ацетилацетонату заліза (III) (крива 1 рис. 3.3 і крива 2 рис. 3.6).

Швидкість тривимірної полімеризації плівок ДФТ зростає в присутності ацетилацетонату кобальту (III) і ацетилацетонату заліза (III) (криві 1,2 рис. 3.6) порівняно зі швидкістю тривимірної полімеризації плівок ДФТ, отверднених у присутності ОВС (крива 5 рис. 3.6) і набагато перевищує швидкість полімеризації ДФТ у присутності ацетилацетонату нікелю (II) і ацетилацетонату хрому (III) (криві 3,4 рис. 3.6).

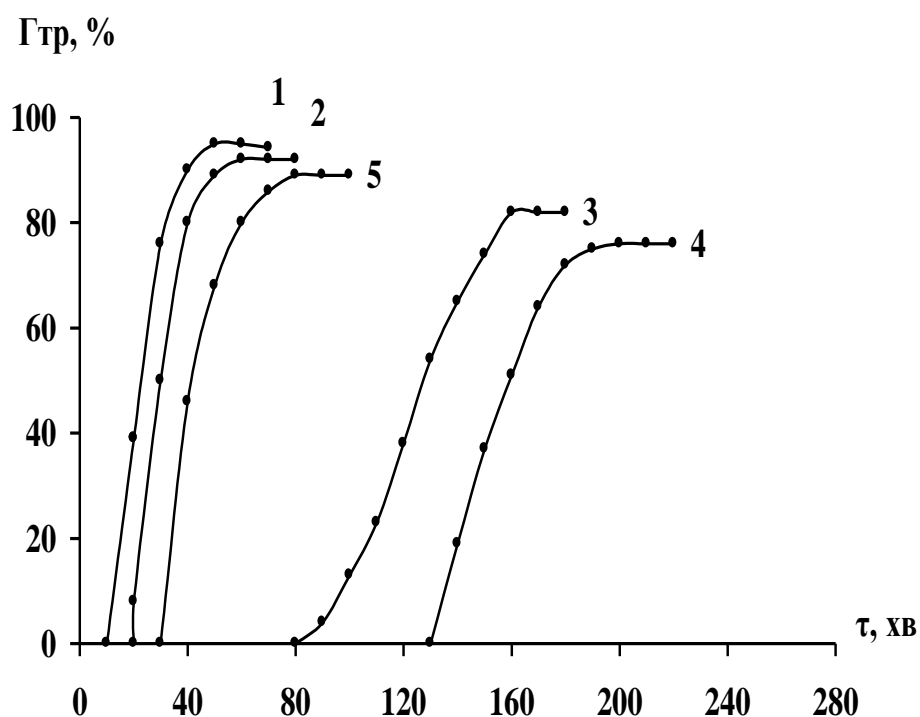


Рис. 3.6. Залежність у часі виходу тривимірного полімеру при полімеризації ДФТ у плівках товщиною 35 мкм при часі активації ініціаторів 300 с, температурі активації 343 К, температурі сушіння зразків 353 К і концентрації ініціаторів 3 %. Ініціатори: 1- $\text{Co}(\text{acac})_3$; 2 - $\text{Fe}(\text{acac})_3$; 3 - $\text{Ni}(\text{acac})_2$; 4 - $\text{Cr}(\text{acac})_3$; 5 - ОВС: 0,55 % ГПЦ і 0,1 % НК.

$\Gamma_{\text{тр}}$ після твердіння плівок залежно від атома металу ініціатора різко відрізняється і складає 92-95 % для ацетилацетонатів кобальту (III) та заліза (III) (криві 1,2 рис. 3.6) порівняно з ацетилацетонатами нікелю (II) і хрому (III) (криві 3,4 рис. 3.6) (76-82 %) і не суттєво відрізняється від $\Gamma_{\text{тр}}$ α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену, ініційованого ОВС (крива 5 рис. 3.6).

Збільшення виходу тривимірного полімеру спостерігається і при збільшенні температури активації β -дикетонатів перехідних металів УФ-опромінюванням для ініціаторів однієї хімічної будови й однакової концентрації. Так, для ацетилацетоната заліза (III) при температурі активації УФ-опромінюванням 298 К $\Gamma_{\text{тр}}$ 90 % досягається за 160 хвилин (крива 1 рис. 3.3), а при T 343 К - 92 % за 60 хвилин (крива 2 рис. 3.6), при цьому зменшується час досягнення максимального утворення вмісту тривимірного полімеру при твердінні плівки α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену.

Така ж закономірність спостерігається для ініціаторів на основі β -дикетонатів різних перехідних металів. По мірі проходження процесу полімеризації у реакційній системі накопичується сітчастий полімер, при цьому структурна в'язкість системи зростає. На глибоких стадіях перетворення, значна частина подвійних зв'язків та вільних радикалів закріплена до тривимірного каркасу хімічними зв'язками і стерично уособлена розгалуженням тривимірної структури, тому реакційна здатність олігомера при полімеризації сповільнюється [87].

Взагалі, полімеризація плівок характеризується чітко вираженим прискоренням, яке спостерігається практично протягом усього процесу полімеризації, починаючи з малих глибин перетворення до глибоких, але при цьому спостерігається

уповільнення реакції полімеризації (70-80 %) при високих глибинах перетворення.

2. Полімеризація α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену в плівках різної товщини

Досліджено конверсію подвійних зв'язків у плівках різної товщини при температурі активації УФ-опромінюванням ацетилацетонатів перехідних металів 343 К. Виявилось, що збільшення товщини плівки (криві 1,2 рис. 3.7) приводить до збільшення конверсії подвійних зв'язків і швидкості утворення сітчастого полімеру (криві 1,2 рис. 3.8) порівняно з плівками однакової товщини, отвердненими у присутності ОВС (криві 3,4 рис. 3.8 і криві 2,4 рис. 3.9).

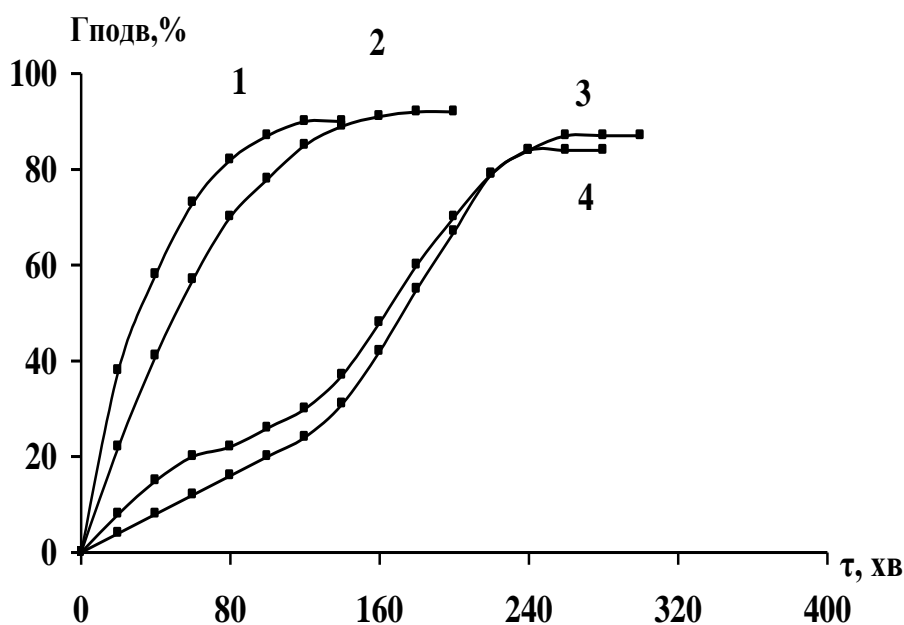


Рис 3.8. Конверсія подвійних зв'язків ДФТ при концентрації $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 3 % і часі активації ініціаторів УФ-опромінюванням 300 с і товщині плівок, мкм: 2,3, – 35; 1,4 – 15. 3,4 – ОВС: 0,55 % ГПЦ та 0,1 % НК. Температура сушіння, К 353. Температура активації УФ-опромінюванням 343 К.

Граничні глибини полімеризації мають майже однакові значення, але термін твердіння в плівках товщиною 15 мкм набагато нижче (120 і 160 хвилин, відповідно, криві 1,2 рис. 3.8). Така ж закономірність спостерігається і при зменшенні температури сушіння зразків.

Підвищення температури активації ініціаторів під час УФ-опромінювання плівок ДФТ до 343 К приводить до загального підвищення швидкості полімеризації порівняно із швидкістю полімероутворення ДФТ, отвердненого у присутності ОВС (криві 3,4 рис. 3.8).

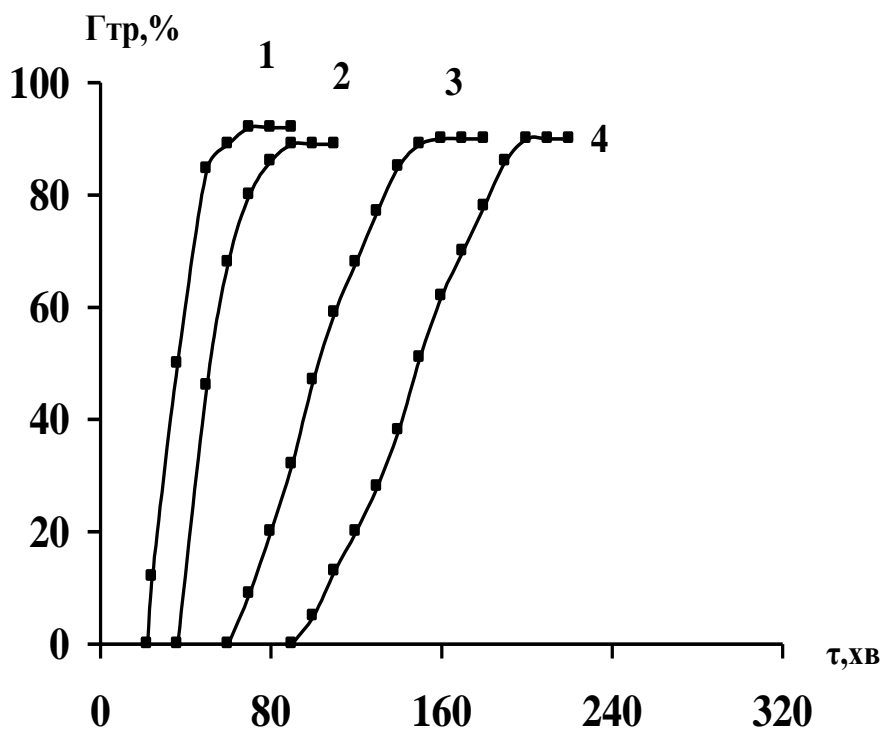


Рис. 3.9. Залежність у часі виходу тривимірного полімеру при температурі сушіння зразків 353 К. Температура активації 343 К у присутності $\text{Fe}(\text{асас})_3$ із концентрацією 3 %. Товщина плівок, мкм: 1,2 – 35; 3,4 – 15. 2,4 – ОВС: 0,55 % ГПЦ і 0,1 % НК.

Відомо, що ступень перетворення подвійних зв'язків при полімеризації олігоестерів, залежить від молекулярної рухливості

у формуючій тривимірній сітці [16,87]. З підвищенням температури активації β -дикетонатів перехідних металів молекулярна рухливість зростає і відбувається загальне підвищення швидкості плівкотворення ДФТ, незалежно від природи ініціатора.

Збільшення товщини плівок ДФТ, отвердненого у присутності β -дикетонатів перехідних металів приводить до збільшення ступеня перетворення подвійних зв'язків. Це можна пояснити гальмуванням полімеризації киснем повітря в поверхневому шарі плівки, що сильніше виявляється у тонкому шарі.

Якщо розглянути вміст накопичення тривимірного полімеру, то він майже однаковий незалежно від товщини плівок і методу ініціювання (криві 1-4 рис. 3.9), але швидкість утворення сітчастого полімеру в плівках товщиною 35 мкм набагато вища.

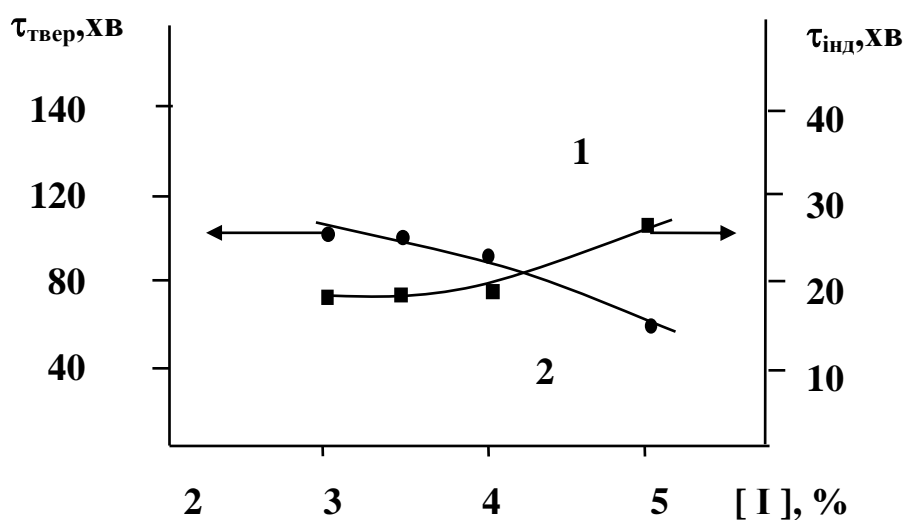


Рис. 3.10. Залежність терміну індукційного періоду (1) та терміну твердіння (2) покриттів товщиною 35 мкм ДФТ від концентрації $\text{Fe}(\text{асас})_3$ при температурі активації 343 К і часі УФ-опромінювання 300 с. Температура сушіння 353 К.

Термін індукційного періоду падає з підвищенням температури полімеризації та товщини плівки. Зазначені параметри впливають на швидкість накопичення розчинних

полімерів в індукційний період і тим самим на тривалість утворення тривимірного полімеру.

Як видно з рис. 2.3 (крива 1) і 2.5 (крива 3), швидкість полімеризації ДФТ у присутності $Fe(acac)_3$, активованого УФ-опромінюванням при температурі 298 К, показує аналогічну залежність швидкості полімероутворення від товщини плівки. Зростання товщини плівки з 15 до 35 мкм приводить до невеликого збільшення терміну твердіння, досягнення граничних глибин перетворення відбувається не набагато швидше і $\Gamma_{подв}$ мають майже однакові значення. Проте, термін індукційного періоду (крива 1 рис. 3.10) зі збільшенням концентрації ініціатора зростає.

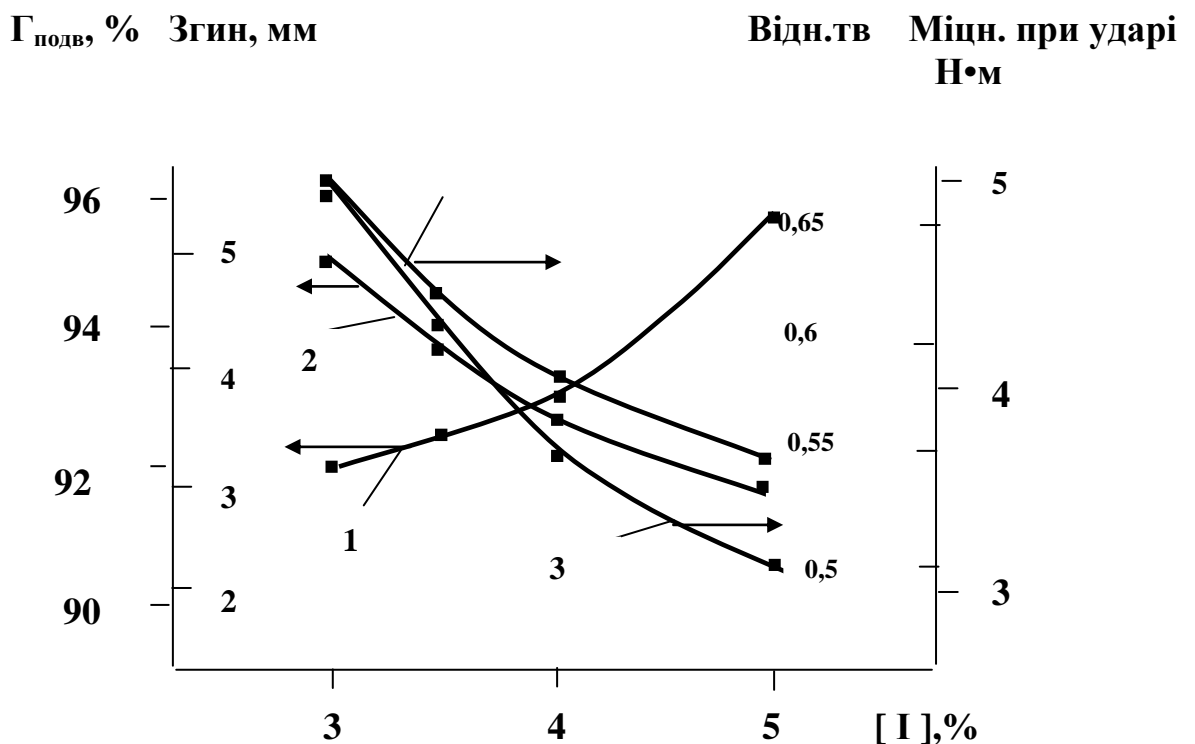


Рис. 3.11. Зміна характеристик плівок ДФТ товщиною 35 мкм залежно від концентрації $Fe(acac)_3$ у ході термостаріння при 298 К при температурі активації УФ-опромінюванням 343 К: 1 – гранична глибина полімеризації; 2 – згин; 3 – відносна твердість; 4 – міцність при ударі. Температура сушіння 353 К.

Якщо розглянути зміни фізико-механічних показників плівок ДФТ товщиною 35 мкм, отверднених у присутності ацетилацетонату заліза (III), активованого при температурі 343 К (криві 2-4 рис. 3.11), то загальні закономірності їх змін залишаються, порівняно з фізико-механічними показниками плівок ДФТ товщиною 15 мкм, отверднених у присутності β -дикетонатів перехідних металів при температурі 298 К (таблиця 2.2). Плівки ДФТ представляють просторово-сітчастий полімер з невеликим відсотком олігомера, що не прореагував та продуктів окиснювальної деструкції.

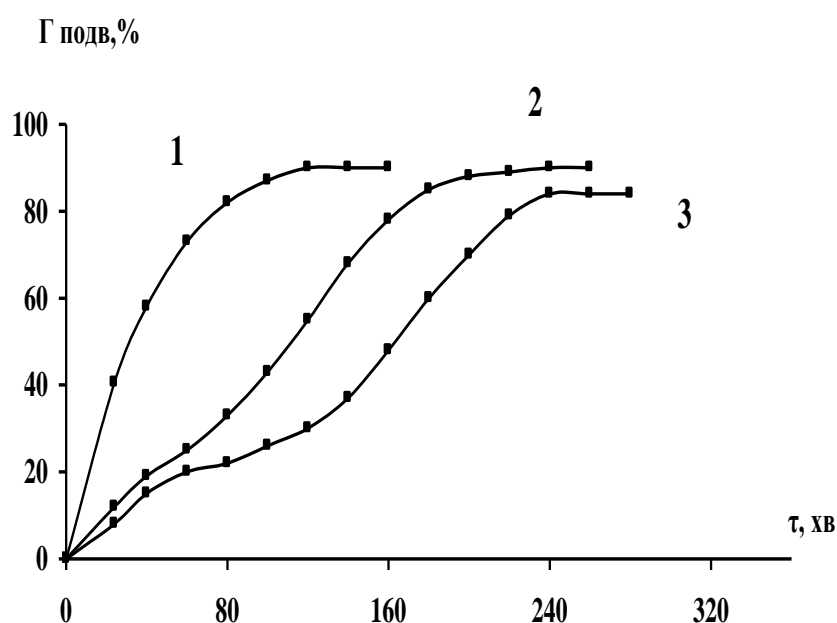


Рис. 3.12. Кінетичні криві полімеризації ДФТ у плівках товщиною 35 мкм у присутності $\text{Fe}(\text{acac})_3$ із концентрацією 3 % і полімеризації на повітрі у присутності ОВС. Температура сушіння зразків 353 К. Температура активації ініціатора, К: 1 – 343; 2 – 298. 3 – ОВС: 0,55 % ГПЦ і 0,1 % НК. Час активації УФ-опромінюванням 300 с.

Конверсія подвійних зв'язків, незалежно від температури активації ініціаторів УФ-опромінюванням, із підвищенням концентрації ацетилацетонатів збільшується (крива 1 рис. 3.11). Чисельні значення $\Gamma_{\text{подв}}$ при цьому не дуже відрізняються.

Полімеризація ДФТ у присутності β -дикетонатів перехідних металів, як це було вказане вище, залежить від температури під час УФ-опромінювання. Під впливом УФ-опромінювання та температури спочатку розриваються валентні зв'язки і утворюються радикали, які далі вступають в "темнові" елементарні реакції. Як видно з рис. 3.12, швидкість полімеризації суттєво вища при температурі активації ініціаторів 343 К (крива 1) і перевищує швидкість полімеризації при T 298 К незалежно від способу ініціювання (криві 2,3 рис. 3.12).

При цьому суттєво змінюється термін твердіння плівок, майже у два рази (120 та 240 хвилин відповідно). Граничні глибини полімеризації практично не залежать від температури під час активації УФ-опромінюванням (криві 1,2 рис. 3.12).

Швидкість утворення тривимірного полімеру те ж зростає з підвищенням температури активації β -дикетонатів перехідних металів, причому утворення сітчастого полімеру відбувається при температурі під час УФ-опромінювання 343 К протягом 60 хвилин, що в 2 рази більш ніж при температурі під час УФ-опромінювання 298 К (криві 1,2 рис. 3.13) і відрізняється від швидкості утворення сітчастого полімеру плівок α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену, отверднених у присутності окисно-відновної системи (криві 1,2 рис. 3.13).

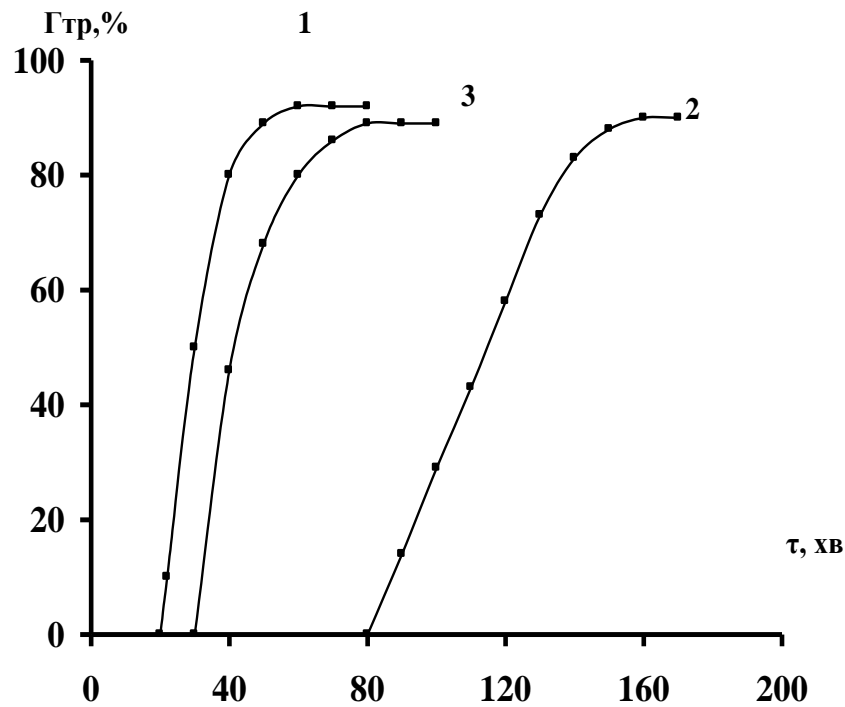


Рис. 3.13. Залежність у часі виходу тривимірного полімеру у плівках ДФТ товщиною 35 мкм при температурі сушіння 353 К у присутності $\text{Fe}(\text{acac})_3$ із концентрацією 3 % від температури під час активації УФ-опромінюванням, К: 1 – 343; 3 – 298; 2 – 298 К, ОВС: 0,55 % ГПЦ і 0,1 % НК.

Термін індукційного періоду падає зі збільшенням температури активації ініціаторів майже в 4 рази.

При досягненні деякої глибини перетворення жорсткість тривимірного полімеру досягає такого ступеня, що рухливість реагуючих груп є недостатньою для подальшої полімеризації. Взагалі, із підвищенням температури полімеризації зростає рухливість, а у зв'язку з цим зростає і швидкість полімероутворення за рахунок “температурної раскачки” полімерної структури. Наслідком цього є збільшення ступеня полімеризації й швидкості тривимірної полімеризації. З підвищенням температури сушіння покриттів зростає гнучкість міжвузлових ланцюгів полімеру, що приводить до збільшення

рухливості груп на глибоких стадіях формування сітчастого полімеру й швидкість полімеризації зростає. Можна сказати, що активність у реакціях радикалів і реагуючих груп, які розташовані у матриці полімеру, знаходяться в залежності від температури сушіння [87].

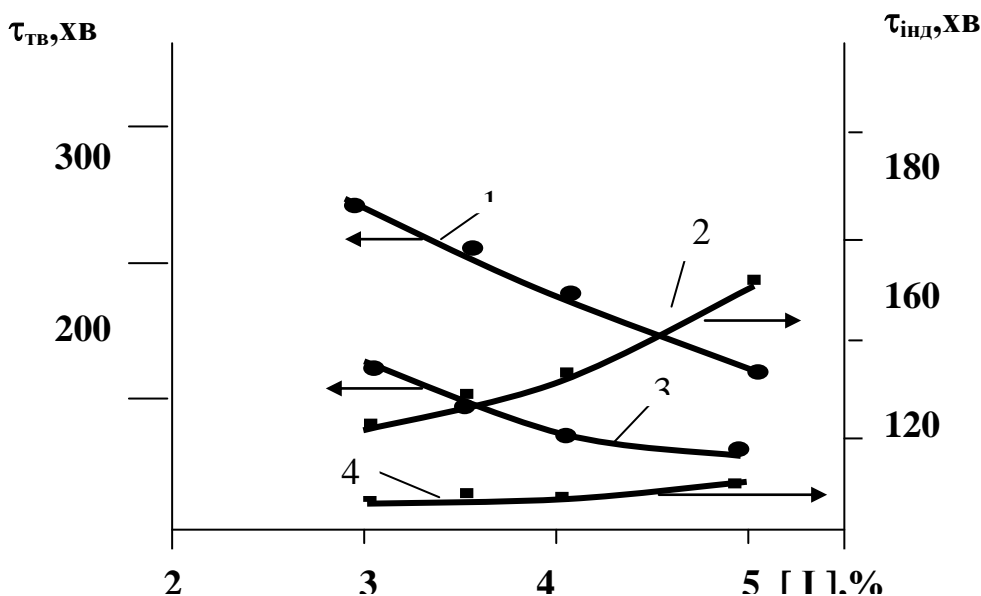


Рис. 3.14. Залежність індукційного періоду (2,4) та терміну твердіння (1,3) плівок ДФТ товщиною 35 мкм від концентрації Fe(асас)₃ при температурі сушіння 353 К. Температура під час УФ-опроміювання, К: 1,2 – 298; 3,4 – 343. Час активації УФ-опроміюванням 300 с.

Механізм полімеризації – пошарове тривимірне структурування з неоднаковим ступенем перетворення подвійних зв'язків по товщині плівки. Процес полімеризації відбувається фронтально в глибину плівки. Вважають, що полімеризація спочатку розвивається з великої швидкості в незвичайно тонкому шарі на поверхні, а після гелеутворення (до 5 % подвійних зв'язків) швидкість полімеризації починає зростати в декілька

разів. Взагалі, полімеризація плівок на основі олігомерів являє собою процес послідовного утворення сітчастого полімеру в глибину по товщині твердіння шару. У макромолекулярній сітці утворюється полімерний матеріал, який складається із зшитих мікрогелей (зерен) і слабо з'єднаних прошарків поміж ними, які формують мікрогетерогенну структуру. Мікрогетерогенність практично зароджується з самого початку перетворення шляхом нарощування маси часток мікрогелю без збільшення їх кількості у реакційному середовищі. При досягненні деяких розмірів зерен відбувається процес агрегації їх поміж собою [88].

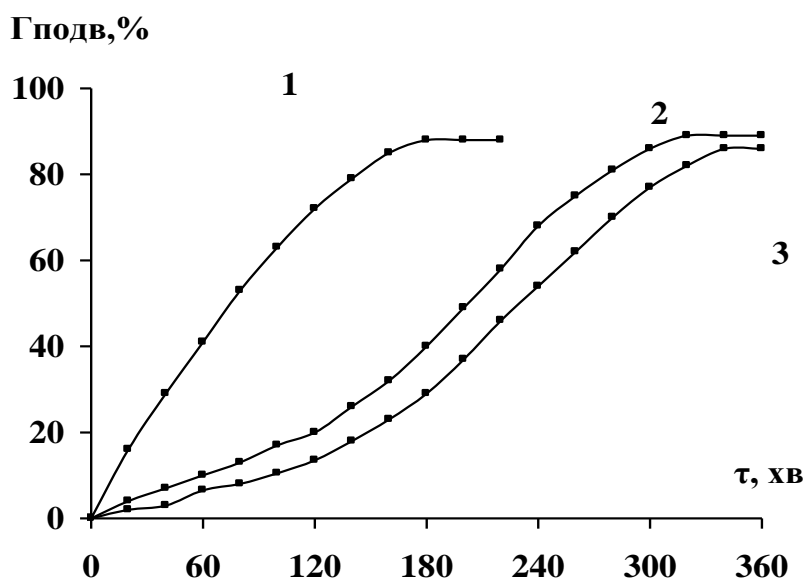


Рис. 3.15. Конверсія подвійних зв'язків полімеризації ДФТ у плівках товщиною 35 мкм при температурі сушіння 338 К у присутності $\text{Fe}(\text{acac})_3$ із концентрацією 3 %. Температура під час активації УФ-опромінюванням, К: 1 – 343; 2 – 298. 3 – ОВС: 0,55 % ГПЦ і 0,1 % НК. Час УФ-опромінювання 300 с.

Помітно, що термін індукційного періоду падає зі зростанням температури активації ініціаторів при однакових концентраціях ацетилацетонатів перехідних металів (криві 2,4 рис. 3.14).

Причому при температурі активації ініціаторів 298 К термін індукційного періоду збільшується набагато швидше (від 70 хвилин до 140 хвилин), при T 343 К крива змінюється повільно і зростання терміну індукційного періоду відбувається всього лише за 10 хвилин (з 20 хвилин до 30 хвилин).

Якщо порівняти терміни твердіння, то збільшення температури активації під час УФ-опромінювання призводить до більш різкого падіння терміну твердіння (криві 1,3 рис. 3.14).

Загальні закономірності полімеризації ДФТ у присутності β -дикетонатів перехідних металів залишаються, якщо сушіння зразків плівок проводити при інших температурах, наприклад, 338 К (рис. 3.15 і рис. 3.16).

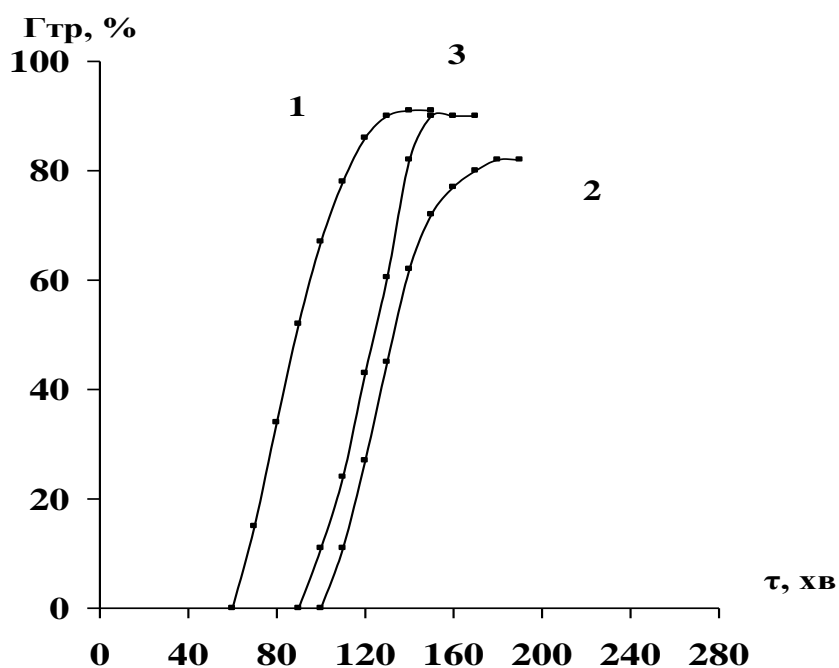


Рис. 3.16 Залежність у часі виходу тривимірного полімеру у плівках ДФТ товщиною 35 мкм при температурі сушіння 338 К в присутності $\text{Fe}(\text{acac})_3$ з концентрацією 3 %. Температура під час активації ініціаторів УФ-опромінюванням, К: 1 – 343; 3 – 298. 2 – ОВС: 0,55 % ГПЦ і 0,1 % НК. Час УФ-опромінювання 300 с.

Граничні глибини полімеризації $\Gamma_{тр}$ практично не відрізняються від таких при температурі сушіння 338 К, але швидкості полімероутворення при цьому нижчі, ніж при температурі сушіння 353 К.

Більш наочно при зміні температур під час УФ-опромінювання й сушіння виявляється конверсія подвійних зв'язків на рис. 3.17.

Якщо зразки з ініціаторами активувати при температурі 343 К, то швидкість полімероутворення α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену різко зростає (криві 1,2 рис. 3.17).

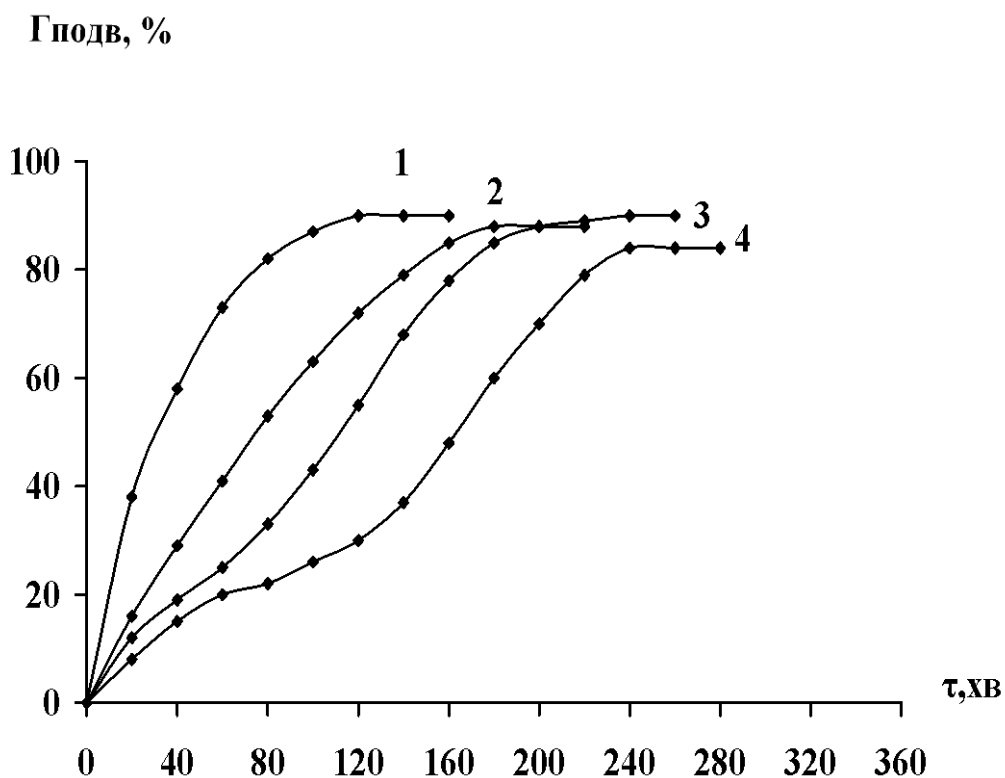


Рис. 3.17. Конверсія подвійних зв'язків плівок ДФТ товщиною 35 мкм у присутності $Fe(acac)_3$ із концентрацією 3 % і часі активації УФ-опромінюванням 300 с. Температура сушіння зразків, К: 1,3,4 – 353; 2 – 338. Температура під час активації, К: 1,2 – 343; 3 – 298. 4 – ОВС: 0,55 % ГПЦ і 0,1 % НК.

Як показано на рис. 3.17, 90 % конверсії подвійних зв'язків досягається за 120 хвилин (крива 1 рис. 3.17), а досягнення такої ж

конверсії подвійних зв'язків під час активації при температурі 298 К потребує у два рази більше часу – 240 хвилин (крива 3 рис. 3.17). У всіх випадках (криві 1-3 рис. 3.17) швидкість полімеризації зразків плівок ДФТ у присутності ацетилацетонатів перехідних металів зростає порівняно з полімеризацією ДФТ, ініційованим ОВС (крива 4 рис. 3.17).

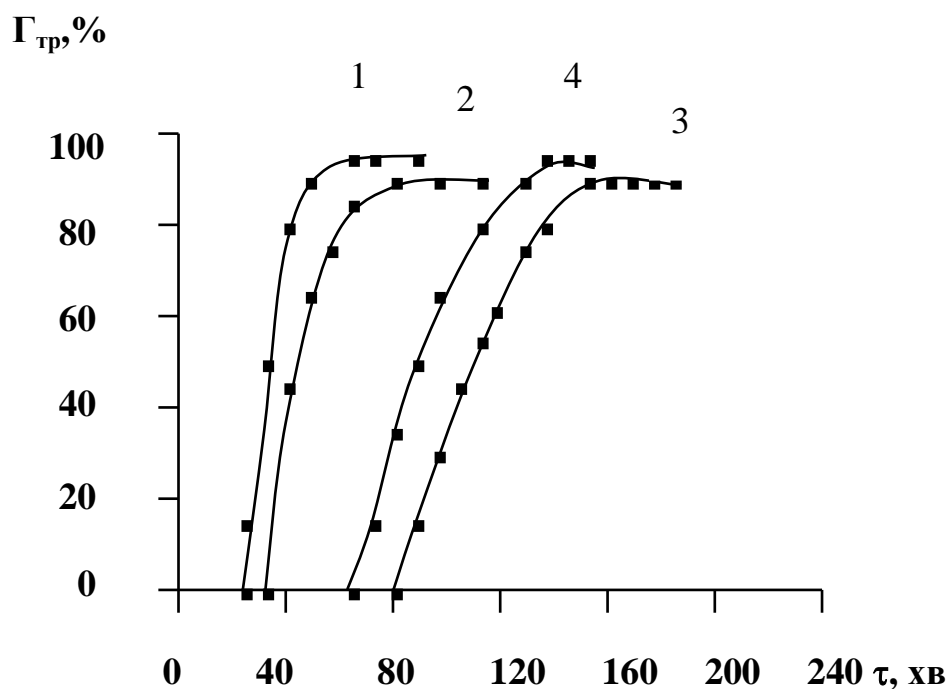


Рис. 3.18. Залежність у часі виходу тривимірного полімеру при полімеризації ДФТ у плівках товщиною 35 мкм у присутності $Fe(acac)_3$ із концентрацією 3 %. Час УФ-опромінювання 300 с. Температура сушіння, К: 1-3 – 353; 4 – 338. Температура активації ініціаторів, К: 1,4 – 343; 3 – 298. 2 – ОВС: 0,55 % ГПЦ і 0,1 % НК.

Швидкість тривимірної полімеризації також зростає із збільшенням температури сушіння зразків (криві 1,4 рис. 3.18) і набагато вища під час активації УФ-опромінюванням при T 353 К порівняно з активацією при T 298 К (криві 1,3,4 рис. 3.18). Швидкість тривимірної полімеризації ДФТ (крива 2 рис. 3.18),

ініційованого ОВС, менша ніж швидкість тривимірної полімеризації ДФТ у присутності β -дикетонатів перехідних металів при температурі активації 343 К (крива 1 рис. 3.18). Вміст $\Gamma_{\text{тр}}$ при полімеризації вінілового олігоестера мало залежать від режиму полімеризації і складає 88-92 %.

У всіх випадках має місце індукційний період тривимірної полімеризації.

Термін індукційного періоду падає зі збільшенням температури сушіння (криві 1,4 рис. 3.18), а також під час проведення активації ініціатора при T 343 К (криві 1,4 рис. 3.18) порівняно з активацією ацетилацетонатів при температурі 298 К (крива 3 рис. 3.18).

Так, у плівках ДФТ товщиною 35 мкм при температурі 353 К формування сітчастого полімеру відбувається при ступені перетворення $\Gamma_{\text{подв}} \sim 20$ % та $\tau_i=30$ хв, а при температурі 338 К $\Gamma_{\text{подв}} \sim 20$ % і $\tau_i=90$ хв.

Фізико-механічні показники ДФТ, отвердненого у присутності β -дикетонатів перехідних металів мало відрізняються від таких для плівок ДФТ, отверднених у присутності ОВС. Так, при товщині плівок 35 мкм ДФТ, ініційованого ацетилацетонатами, (при температурі сушіння 338 К, часу твердіння 180 хв та часу старіння покриттів 168 год.): згин 5 мм; міцність при ударі 4,5 Н·м; відносна твердість 0,68 (5; 4; 0,66 відповідно для ДФТ, отвердненого у присутності ОВС).

Збільшення швидкості тривимірної полімеризації виявляється більш наочно на рис. 3.19.

Максимальна швидкість утворення сітчастого полімеру відбувається при підвищенні температури активації ініціаторів до 343 К і температури сушіння до 353 К (крива 1 рис. 3.19). Зменшення температури сушіння зразків з 353 К до 338 К

призводить до досить різкого падіння швидкості утворення сітчастого полімеру (криві 1,2 рис. 3.19).

Така ж закономірність спостерігається і при одночасному зменшенні температури активації ініціаторів й температури сушіння (криві 3,4 рис. 3.19) зразків ДФТ.

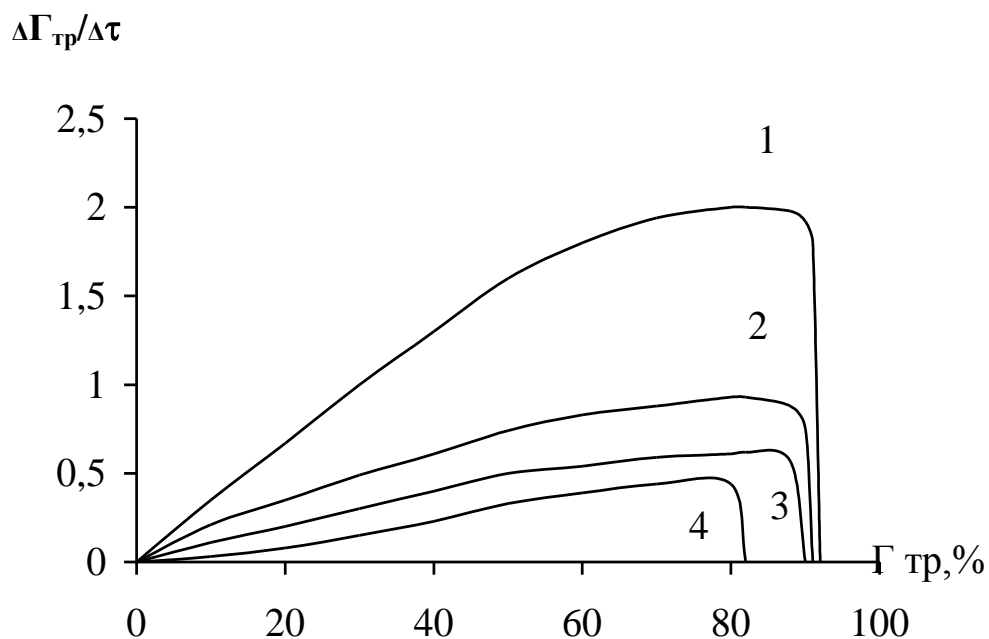


Рис. 3.19. Залежність швидкості тривимірної полімеризації від вмісту тривимірного полімеру у плівках ДФТ товщиною 35 мкм. Концентрацію $Fe(acac)_3$ 3 %. Час активації УФ-опромінювання 300 с. Температура активації під час УФ-опромінювання, К :1, 2 - 343; 3, 4 - 298. Температура сушіння, К: 1, 3 – 353; 2, 4 – 338.

Утворення $\Gamma_{тр}$ знаходиться в залежності від умов процесу: 92 % $\Gamma_{тр}$ в умовах експерименту є максимальним і досягається при найвищих температурах під час УФ-опромінювання ініціаторів, сушіння зразків плівок; $\Gamma_{тр}$ 82 % відповідає найменшим температурам утворення радикалів й сушіння зразків плівок (криві

1,4 рис. 3.19). Підвищення температури активації ініціаторів є більш вагомим чинником при утворенні сітчастого полімеру і в певній мірі сприяє збільшенню швидкості полімеризації (криві 1-4 рис. 3.19).

Якщо розглянути залежність 80 % перетворень подвійних зв'язків від часу твердіння плівок (рис. 3.20), то помітно, що збільшення температури активації ініціаторів призводить до падіння часу твердіння покриттів, причому, зі збільшенням концентрації ініціаторів час твердіння теж зменшується (криві 1,2 рис. 3.20).

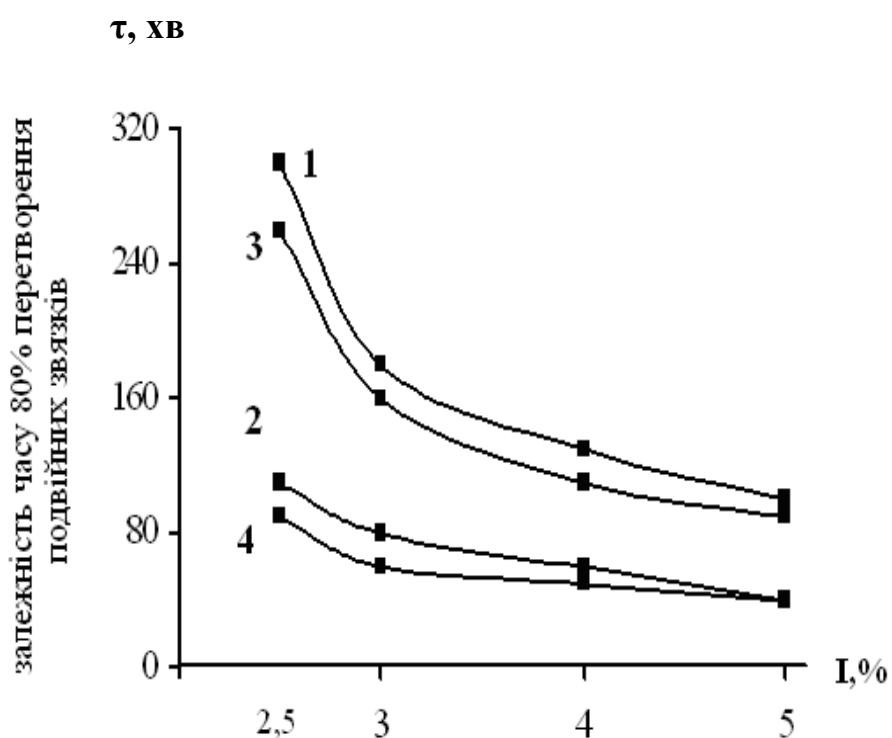


Рис. 3.20. Залежність часу 80 % перетворень подвійних зв'язків у плівках ДФТ товщиною 35 мкм. Час УФ-опромінювання 300 с. Температура активації під час УФ-опромінювання, К: 1,3 – 298, 2,4 – 343. Ініціатори: 1,2 – $\text{Fe}(\text{acac})_3$; 3,4 – $\text{Co}(\text{acac})_3$. Температура сушіння 353 К.

Така ж залежність спостерігається і при використанні ацетилацетонату кобальту (III) (криві 3,4 рис. 3.20). Порівняння

кривих 1-4 рис. 3.20 показує, що хімічна будова ініціатора впливає на хід полімеризації і, якщо судити по зміні 80 % перетворення подвійних зв'язків у плівках ДФТ, швидкість полімероутворення при використанні ацетилацетонату кобальту (III) перевищує такі для ацетилацетонату заліза (III) при однакових температурах їх активації і набагато вище при підвищенні температури під час УФ-опромінювання.

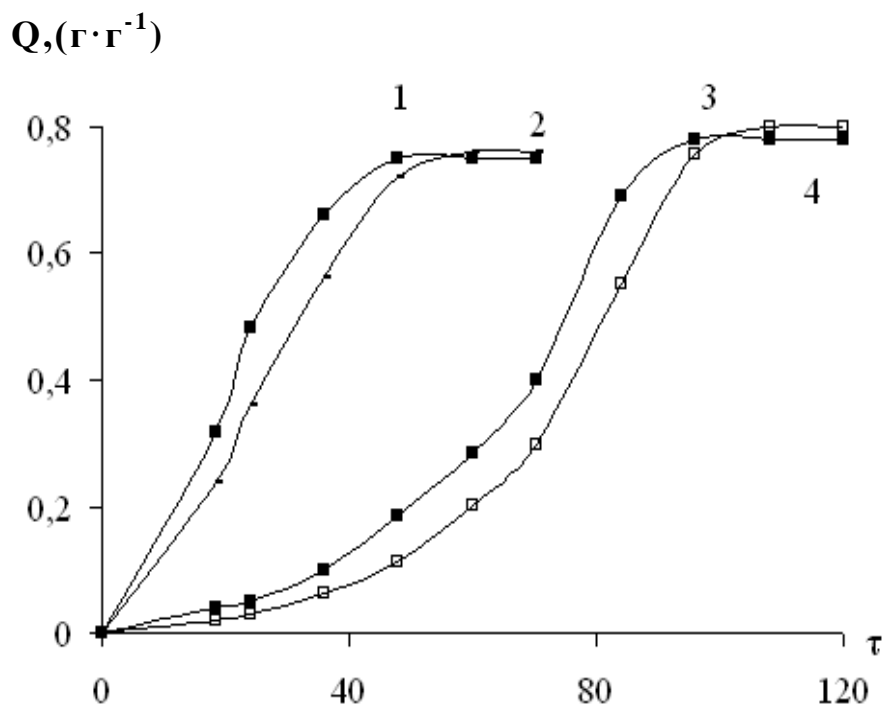


Рис. 3.21. Кінетика набухання полімеру в толуолі при температурі 298 К. Концентрація ацетилацетоната заліза (III), %: 1 – 3; 2 – 3,5; 3 – 4; 4 – 5. τ - годин; $Q, (\text{г} \cdot \text{г}^{-1})$ – ступінь набухання.

Під час полімеризації ДФТ у присутності β -дикетонатів, активованих дією УФ-опромінювання, утворюються хімічно зшиті не розчинні в органічних розчинниках полімери, з підвищеною міцністю до механічних навантажень, в порівнянні з полімером, утвореним в присутності ОВС. Важлива роль в формуванні міцностних характеристик матеріалів належить фізичній сітці

(якості зшивки) [87]. Якість зшивки зразків полімерів аналізували по зміні ступеня набухання плівок в органічному розчиннику (толуолі). Ступінь набухання визначали гравіметричним методом. Результати дослідження кінетики набухання представлені на рис 3.21.

З підвищенням концентрації ініціатора знижується швидкість набухання і зростає час досягання рівноважного набухання. Низькі швидкості набухання характеризуються для зразків при концентрації ініціатора 4-5% (криві 3,4, рис. 3.21).

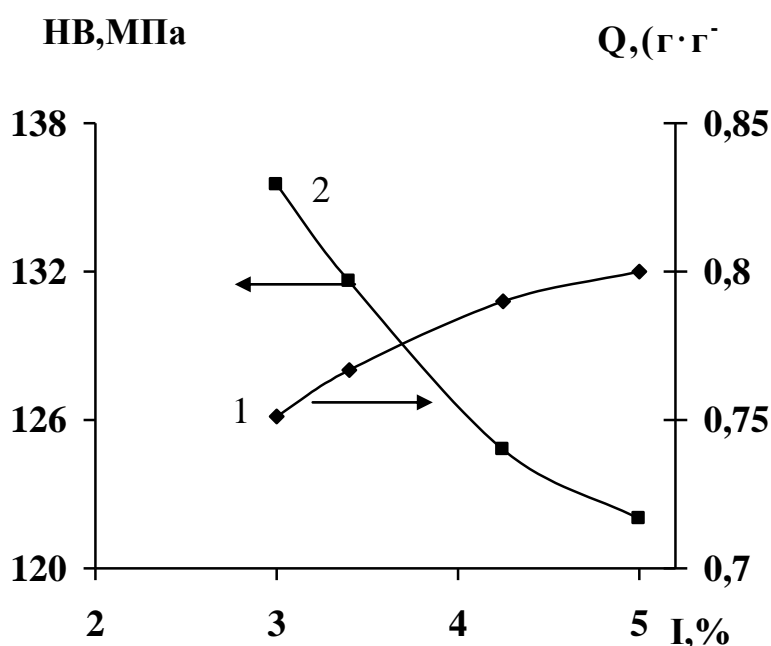


Рис. 3.22. Вплив концентрації $Fe(acac)_3$ на фізико-механічні властивості плівок ДФТ товщиною 35 мкм при температурі активації 343 К: 1 - ступінь набухання плівок; 2 - твердість за Бринелем. Температура сушіння 353 К.

Кінетичні криві набухання досліджених полімерів у толуолі мають S-подібний характер. З підвищенням концентрації ініціатора початкова швидкість набухання зменшується. Дослідження процесу набухання є посереднім методом доказу

утворення сітчастого полімеру. Тому можемо стверджувати, що відбувається утворення сітчастого полімеру.

Дані рис 3.22 та 3.23 підтверджують, що фізико-механічні властивості плівок на основі ДФТ залежать від концентрації ініціаторів. Результати дослідження ступеня набухання в органічному розчиннику (толуолі) залежно від концентрації ацетилацетонатів перехідних металів представлені на рис. 3.22.

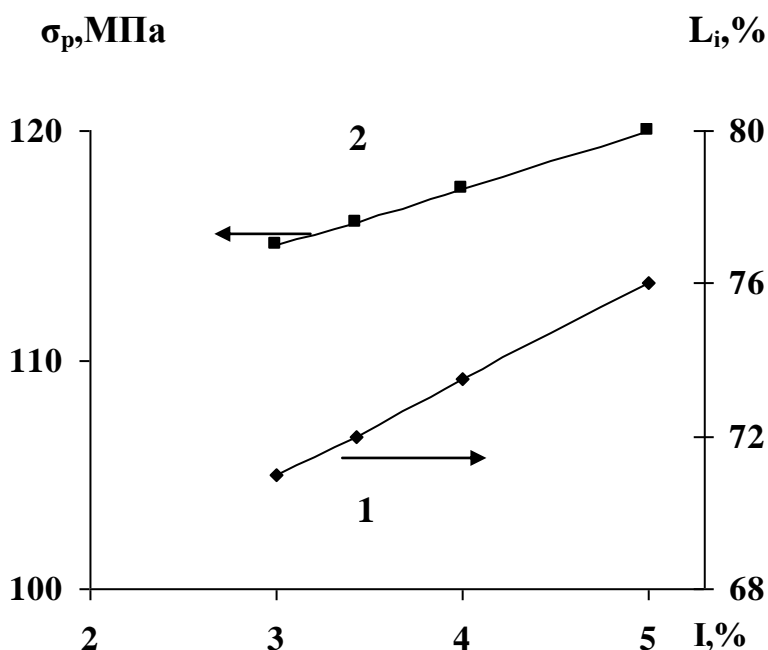


Рис. 3.23. Зміна характеристик плівок ДФТ товщиною 35 мкм від концентрації $Fe(acac)_3$: 1 - відносне подовження при розриві; 2 - границя витривалості при розтягуванні. Температура активації УФ-опромінюванням 343 К. Температура сушіння 353 К.

Загальною характеристикою отриманих плівок на основі ДФТ у присутності ацетилацетонатів перехідних металів, не залежно від концентрації, є незначний ступінь набухання в органічних розчинниках (крива 1 рис. 3.22). Більший ступінь зшивки (менше набухання) досягається в полімері, для якого використовували 3 %

ініціатора, ніж при концентрації ініціатора 4 - 5% за однаковий час його активації УФ-опромінюванням.

Міцнісні та еластичні властивості плівок на основі ДФТ у певній мірі залежать від концентрації β -дикетонатів перехідних металів. Так, при збільшенні концентрації ініціатора відбувається не суттєве підвищення еластичних властивостей та зниження твердості плівок.

Подібна залежність спостерігається і при використанні ацетилацетонату кобальту (III), ацетилацетонату нікелю (II) для полімеризації α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену.

При концентраціях ініціатора вище 3,5 % спостерігається зміна фізико-механічних показників покриттів: твердість за Бринелем 122-131 МПа, відповідно при використанні 4-5 % (крива 2 рис. 3.22). Збільшення концентрації ініціатора приводить до збільшення відносного подовження при розриві: у межах вмісту ініціатора 3-5 % відносне подовження набуває 71-76 % (крива 1 рис. 3.23). Концентрація ініціатора 3 % дає задовільні результати і по полімеризації, і по фізико-механічним показникам плівок (крива 2 рис. 3.22, криві 1,2 рис. 3.23): твердість 130 МПа, відносне подовження 71 %, границя витривалості при розтягуванні 115 МПа і відповідає вимогам для одержання покриттів на основі ДФТ незалежно від способу ініціювання.

Таким чином, виходячи з експериментальних даних по полімеризації ДФТ у присутності ініціаторів - ацетилацетонатів перехідних металів - із робочою концентрацією 3 % і часу активації УФ-опромінюванням 300 с можна зробити наступні висновки:

- полімероутворення α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену, отвердненого у присутності ацетилацетонату кобальту (III) і ацетилацетонату заліза (III),

незалежно від умов проведення процесу, вище порівняно з ініціаторами на основі нікелю (II) і хрому (III) і перевищує полімероутворення ДФТ, ініційованого у присутності ОВС;

- підвищення температури активації ініціаторів і температури сушіння зразків на основі ДФТ приводить до збільшення швидкості полімероутворення і прискорення росту вмісту сітчастого полімеру;

- у плівках меншої товщини конверсія подвійних зв'язків досягається за більш короткий термін твердіння і залежить від температури активації під час УФ-опромінювання, температури сушіння зразків, а також електронної конфігурації атома перехідного метала ініціатора.

ГЛАВА 4.

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ А,Ω-БІС(ВІНІЛ-О-ФТАЛАТЕТИЛЕНОКСИ)ЕТИЛЕНУ

Олігомери вінілового типу є синтетичними плівкотвірними речовинами. Тепер частіше використовують напівсинтетичні плівкотвірні речовини на основі рослинних олій або їх жирних кислот - модифіковані олігоестери (алкиди). Це обумовлено як економічними чинниками (вартість алкідів значно нижча, ніж олігоестеракрилатів), так і більш простою технологією виробництва та застосування. В той же час підвищення вимог до якості покриттів та необхідність зменшення витрат рослинних олій на технічні потреби змушують вести пошук нових плівкотвірних речовин серед вінілових олігомерів. Незважаючи на гарні результати, ця ідея не одержала подальшого розвитку. Серед причин цього, слід назвати невивченість механізму окиснювальної кополімеризації сполук вінілового і алілового типу. Метою даної глави є розгляд плівкотворення композицій вінілових та алілових олігомерів із використанням даних про співокиснення в модельних системах для визначення механізму окиснювальної полімеризації композицій, знаходження їх оптимального складу і з'ясування характеру впливу природи вінілового компонента на плівкотвірні властивості.

1 Плівкотворення композицій олігоестеракрилату і алілового етеру

Як олігомерний аліловий етер (ОАЕ) у композиціях використовувався гексааліл(біс-пентаеритритсебацінат)диетиленгліколь (ГАСД). Порівняно з

іншими ОАЕ [4] , ГАСД має нижчу питому функціональність, довгу і більш гнучку олігомерну ланку, що забезпечує високу еластичність покриттів і меншу схильність до створення у плівках внутрішніх напруг. Одночасно молекулярна функціональність ГАСД досить висока (шість подвійних вуглець-вуглецевих зв'язків) і плівкотворення проходить з високою швидкістю в широкому інтервалі температур (293-373 К).

Як олігоестеракрилат у композиціях використовувався диметакрилат триетиленгліколю (ТГМ-3). Вибір цієї речовини неочевидний і вимагає пояснення. Для одержання покриттів самостійно ТГМ-3 не застосовується. Його призначення: реакційноздатний розчинник у ненасичених поліестерових лаках, одержання блочних полімерів і пластиків. Разом з високофункціональними олігоестеракрилатами (МПА, 7-20) ТГМ-3 застосовується в матеріалах для покриттів. В силу низької функціональності плівкотворення ТГМ-3 проходить з переважанням процесу деструкції і тільки при високих температурах з отриманням покриттів невисокої якості. Низька в'язкість ТГМ-3 викликає його стікання з нестрого горизонтальних ділянок підкладки і вимагає введення до складу матеріалів загущувачів і тиксотропних домішок.

Як не дивно, але всі недоліки ТГМ-3 як самостійної плівкотвірної речовини обертаються перевагами при використанні його в композиції з аліловим етером. Низька функціональність дозволяє розраховувати на більш повне використання подвійних зв'язків ($\Gamma_{\text{подв}}$ буде більше, а залишкова ненасиченість покриттів - менша). Слід зазначити, що висока залишкова ненасиченість покриттів, яка створює передумови для їх швидкого старіння - один з головних недоліків високофункціональних олігоестеракрилатів (МТПА, МПА). Для ОАЕ теж характерне

швидке старіння і з тієї ж причини - висока залишкова ненасиченість покриттів.

Погані плівкотвірні властивості ТГМ-3 теж виявляються позитивним чинником, оскільки легше вибирати оптимальний склад композиції. Труднощі у визначенні оптимального складу в роботі [65], мабуть, не в останню чергу були пов'язані із застосуванням у ролі вінілового компоненту олігоестеракрилату МТПА, який має добрі плівкотвірні властивості. В результаті отримували покриття з високим рівнем показників майже при будь-якому складі композиції. Низька в'язкість ТГМ-3 дозволяє одержувати матеріали з високим сухим залишком (з урахуванням також невисокої в'язкості ГАСД). Матеріали з високим сухим залишком (з високою масовою часткою нелетючих речовин) екологічно повноцінні і їх розробка є актуальним завданням полімерної науки у галузі матеріалів для лакофарбових покриттів.

Нарешті, не останню роль відіграє з урахуванням перспектив впровадження низька вартість ТГМ-3. Вона обумовлена мінімальною кількістю сировинних компонентів і відносно великим масштабом виробництва порівняно з іншими олігоестеракрилатами.

Плівкотворення композицій ТГМ-3 і ГАСД вивчалось за виходом тривимірного полімеру у плівках товщиною 35 мкм на повітрі при 338 К у присутності окиснювально-відновної ініціюючої системи (ОВС), яка складалась із 0,55% гідропероксиду циклогексанону (ГПЦ) і 0,1 % нафтенату кобальту (НК) в перерахунку на метал.

Типові кінетичні криві полімеризації наведені на рис. 4.1.

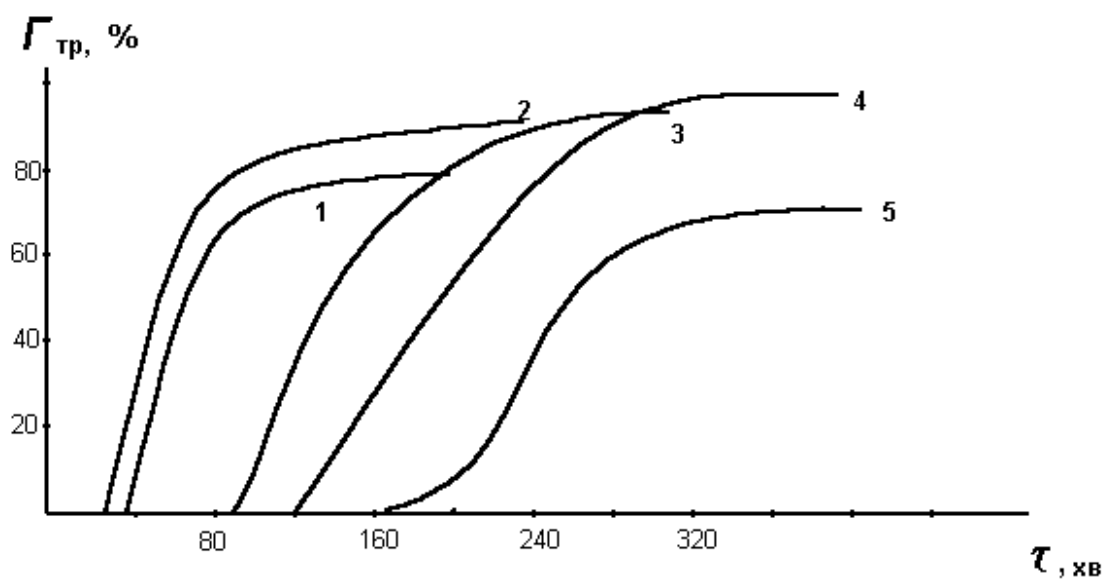


Рис. 4.1 - Залежність у часі виходу тривимірного полімеру при полімеризації композиції ТГМ-3 і ГАСД при 338 К в плівках товщиною 35 мкм. Вміст ТГМ-3, %: 1-0, 2-20, 3-50, 4-80, 5-100.

З даних рис. 4.1 видно, що термін індуцційного періоду тривимірної полімеризації (τ_i) зростає при збільшенні вмісту ТГМ-3 (виняток - крива 2). Щоб виключити можливість присутності в складі ТГМ-3 інгібітора, використаний зразок ТГМ-3 був випробуваний на чистоту за кінетичним критерієм [90]. Випробовування були проведені шляхом визначення швидкості окиснення (W_{o2}) на волюмометричній установці при різному вмісті ініціатора (ДАК) при 323 К (рис. 4.2).

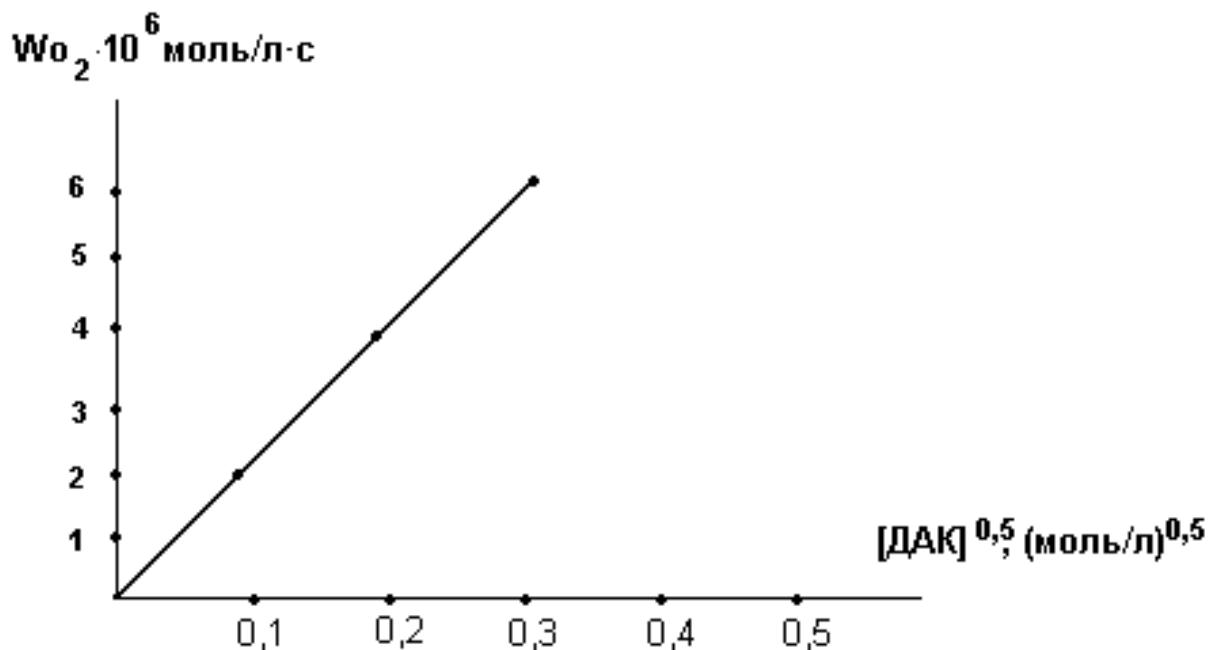


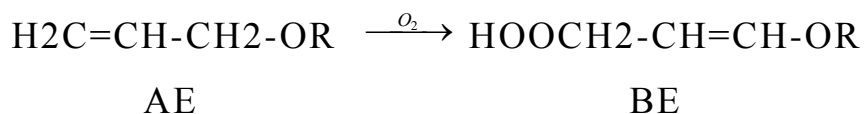
Рис. 4.2 - Залежність швидкості окиснення ТГМ-3 від вмісту ініціатора при 323 К.

Лінійність залежності $W_o^2 = f([ДАК]^{0,5})$ є доказом квадратичного механізму обриву ланцюгів, тобто відсутності інгібітору в складі ТГМ-3.

Розбіжність по температурі між рис. 4.1. і 4.2. не служить перешкодою: чим нижча температура, тим помітніша наявність інгібітора. Отже, залежність ті від складу композиції нетривіальна і потребує пояснення. Середня швидкість полімеризації (від кінця індукційного періоду до граничної глибини полімеризації) також зменшується від ГАСД до ТГМ-3 (виняток - знову крива 2 рис. 4.1).

Граничні глибини полімеризації всіх композицій досить близькі і більші, ніж для чистих компонентів (криві 1,5 рис. 4.1). Очевидно, що для розуміння закономірностей плівкотворення композицій слід розглянути механізм окиснювальної полімеризації сполук вінілового і алілового типу. Для цього необхідне дослідження модельної, по відношенню до композицій ТГМ-3 -

ГАСД, мономерної системи. Як вказувалось вище (розділ 1), першим етапом плівкотворення алілових етерів є окиснення, котре супроводжується ізомеризацією:



В результаті аліловий етер (АЕ) перетворюється в гідропероксид заміщеного вінілового етеру (ВЕ), який має активний подвійний вуглець-вуглецевий зв'язок. Таким чином, моделями алілового етеру ГАСД повинні бути дві сполуки: модель АЕ і модель ВЕ.

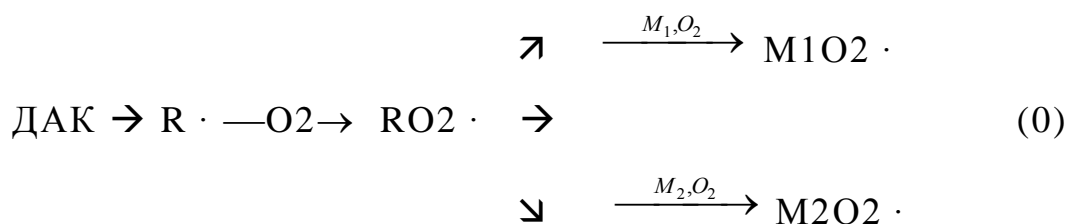
Механізм окиснювальної полімеризації вивчали на модельній системі з трьох мономерів: бутилметакрилату (БМА), диалілового етеру триметил-пропану (ДАЕТ), вінілбутилового етеру (ВБЕ). Моделлю ТГМ-3 служив БМА; моделлю АЕ - ДАЕТ; моделлю ВЕ - ВБЕ. Співокиснення у потрійній системі БМА-ДАЕТ-ВБЕ можна замінити співокисненням трьох бінарних систем БМА-ДАЕТ, БМА-ВБЕ, ВБЕ-ДАЕТ.

Ініційоване співокиснення у бінарних системах було вивчено кінетичним методом за швидкістю поглинання кисню (W_{O_2}) на малих (до 0,1%) глибинах перетворення при температурі 338 К.

W_{O_2} вимірювалась на волюмометричній установці, як ініціатор застосовувався динітрил азо(біс-ізомаляної) кислоти (ДАК). У всіх випадках W_{O_2} в інтервалі парціального тиску кисню (P_{O_2}) 21-100 кПа не залежала від P_{O_2} і була пропорційна $[\text{ДАК}]^{0,5}$. Це дозволило описати процес загальною схемою співокиснення без конкретизації механізмів продовження ланцюга кожним мономером (схема 4.1).

Схема 4.1.

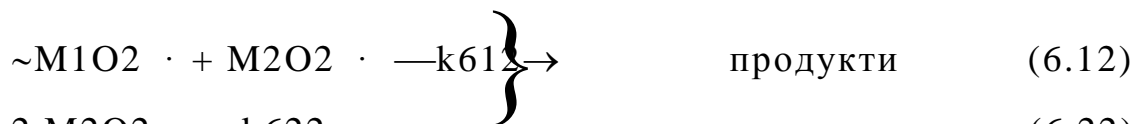
ініціювання



продовження ланцюга:



обрив ланцюга:



Швидкість окиснення за схемою 4.1 за умовою достатньо довгих ланцюгів, при стаціонарному проходженні процесу і лімітуючих стадіях 2.11-2.22 можна визначити за рівнянням Майо [103].

$$\begin{array}{l}
 r_1 [M1]^2 + 2[M1][M2] + r_2 [M2]^2 \\
 W_{O_2} = \frac{W_{iO_2,5}}{\{(a_1 r_1 [M1])^2 + \varphi a_1 a_2 r_1 r_2 [M1][M2] + (a_2 r_2 [M2])^2\}^{0,5}} \quad (4.1),
 \end{array}$$

де $r_1 = k_{11}/k_{12}$; $r_2 = k_{22}/k_{21}$; $\phi = k_{612}/(k_{611} \cdot k_{622})^{0,5}$; $a_1 = k_{611}^{0,5}/k_{11}$; $a_2 = k_{622}^{0,5}/k_{22}$.

За рівнянням 4.1 та експериментальними залежностями W_{O_2} від складу (рис. 4.3) були розраховані кінетичні характеристики окиснювальної полімеризації в бінарних системах (табл. 4.1). З використанням отриманих величин r_1 , r_2 , ϕ та рівнянням 4.1 були розраховані теоретичні криві W_{O_2} – склад (суцільні лінії на рис. 4.3), які добре співпадають з експериментальними даними (точки на рис. 4.3). При сумісній присутності трьох мономерів реалізується схема потрійного окиснення (окиснювальної терполімеризації).

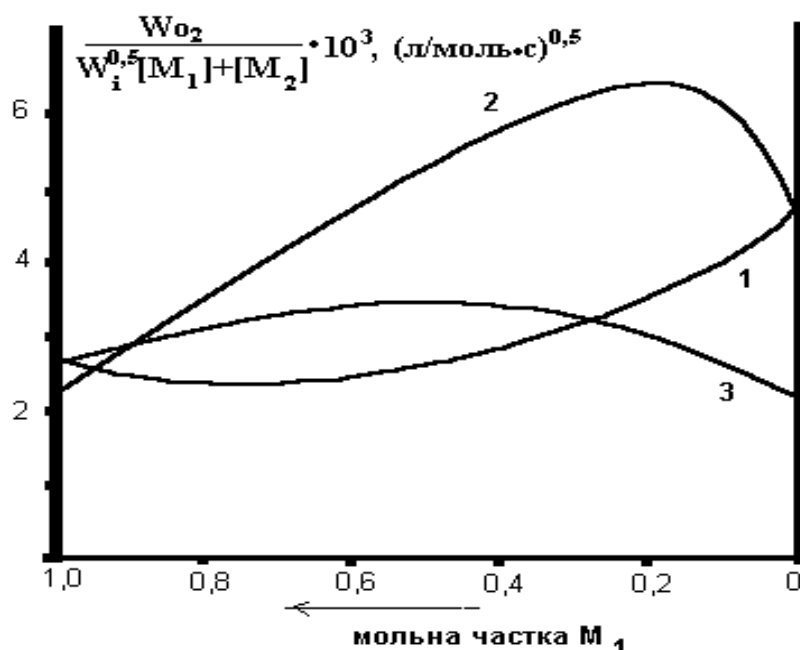


Рис. 4.3 - Залежність приведеної швидкості окиснення від складу бінарних сумішей БМА-ДАЕТ (1), ВБЕ-ДАЕТ (2) і БМА-ВБЕ (3) при 338 К

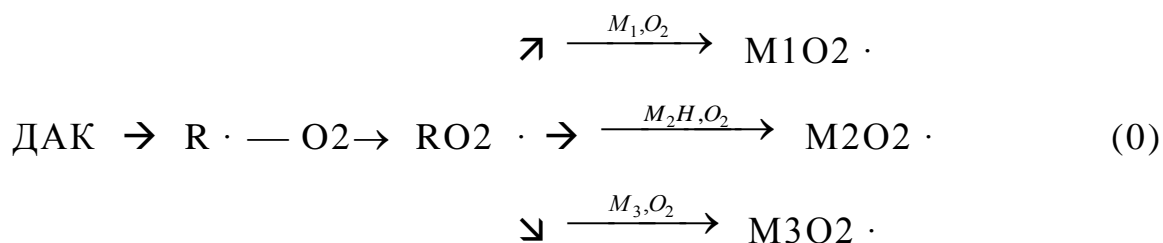
Таблиця 4.1 - Кінетичні характеристики окиснювальної кополімеризації при 338 К

Систем а	r1	r2	φ
БМА- ДАЕТ	1,74	0,18	0,16
ВБЕ- ДАЕТ	0,69	0,42	0,35
БМА- ВБЕ	0,44	0,72	1,20

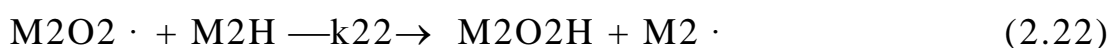
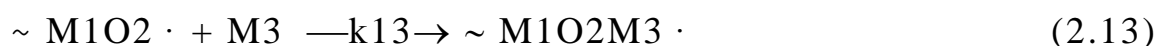
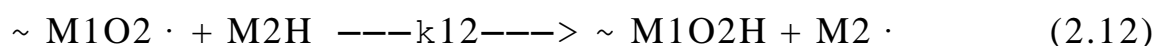
Оскільки потрібні взаємодії в схемі відсутні, природно, що зберігаються механізми продовження ланцюга, притаманні окремим мономерам.

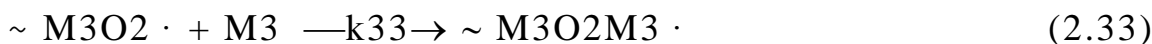
Схема 4.2

Ініціювання

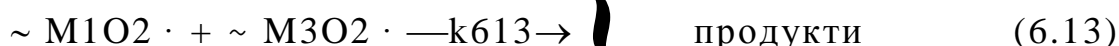


Продовження ланцюга:





Обрив ланцюга:



де M_1 - БМА; M_2H - ДАЕТ; M_3 - ВБЕ.

Швидкість окиснення в потрійній системі за умови довгих ланцюгів, стаціонарного режиму процесу та лімітуючих стадій 2.11-2.33 може бути визначена за рівнянням тероокиснення [167]

$$W_{O_2} = W_i^{1/2} \frac{\sum_i^{n=3} [M_i]^2 A_i + \sum_{ij}^{n=3} \frac{[M_i][M_j]A_i}{r_{ij}}}{\left\{ \sum_i^{n=3} a_i^2 [M_i]^2 A_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{n=3} \varphi_{ij} a_i a_j [M_i][M_j] A_i A_j \right\}^{0.5}} \quad (4.2),$$

$$\text{де } A_i = \frac{[M_j] + [M_k]}{[M_j] + [M_k]}, \quad r_{ij} = \frac{k_{ii}}{k_{ij}}; \quad \varphi_{ij} = \varphi_{ji} = \frac{k_{6ij}}{(k_{6ii} \cdot k_{6jj})^{0.5}}; \quad a_i = \frac{k_{6ii}^{0.5}}{k_{ii}}; \quad i \neq j.$$

Сукупність констант співоокиснення в потрійній системі можна одержати з констант бінарних систем. Наприклад, r_{12} (для системи БМА-ДАЕТ-ВБЕ) це r_1 системи БМА-ДАЕТ; r_{21} - це r_2 бінарної системи БМА-ДАЕТ; φ_{12} , φ_{13} , φ_{23} - це φ для бінарних систем БМА-ДАЕТ, БМА-ВБЕ і ВБЕ-ДАЕТ відповідно. Таким

чином повна сукупність констант окиснювальної кополімеризації для системи БМА-ДАЕТ-ВБЕ (з табл.4.1 і схеми 4.2.): $r_{12}=1,74$; $r_{13}=0,44$; $r_{21}=0,18$; $r_{23}=0,42$ $r_{31}=0,72$; $r_{32}=0,69$; $\phi_{12}=0,16$; $\phi_{13}=1,20$; $\phi_{23}=0,35$.

За рівнянням 4.2 та наведеними константами була розрахована залежність приведеної швидкості окиснення:

$$W_{O_2}/W_i^{0.5} ([M1] + [M2H] + [M3])$$

від складу системи при 338 К (рис.4.4).

Залежність рис. 4.4 має екстремальний характер з максимумом в області $X_1=0,1$; $X_2=0,8$; $X_3=0,1$.

Початкові склади композицій рис. 4.1. та рис. 4.4 позначаються точками на стороні БМА-ДАЕТ концентраційного трикутника. (Числа біля точок відповідають нумерації кривих на рис.4.1).

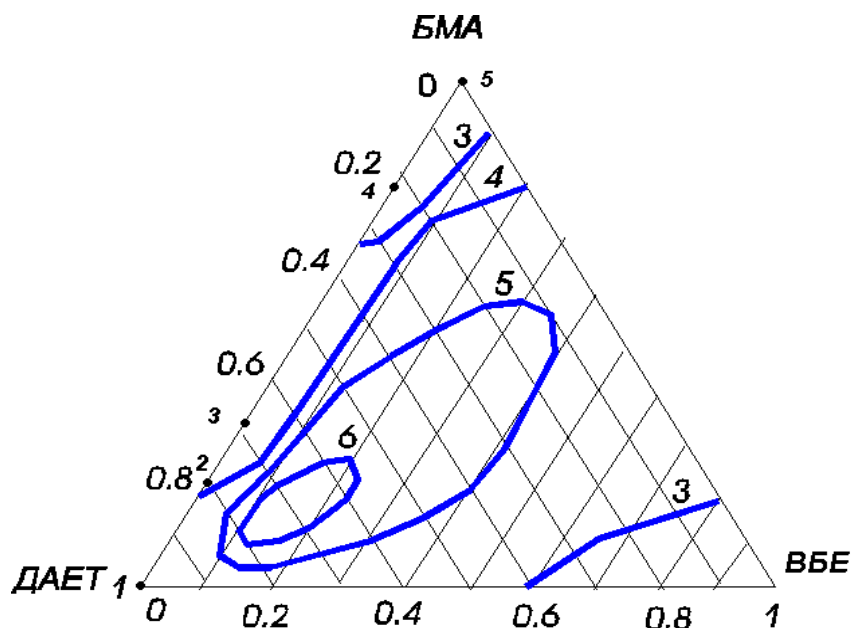


Рис. 4.4 - Залежність швидкості окиснення при 338 К від складу суміші БМА-ДАЕТ-ВБЕ. Числа на ізолініях відповідають величинам

Слід зазначити, що концентрації на рис.4.4 виражаються у мольних парціальних долях:

$$X_i = \frac{(m_i / M_i)n_i}{\sum (m_i / M_i)n_i},$$

де m_i , M_i , n_i - масова доля, молярна маса і кількість подвійних зв'язків у молекулі і-того компоненту.

$$W_{O_2} / W_i^{0,5} ([M1] + [M2H] + [M3]) \cdot 10^3, \text{ (л/моль}\cdot\text{с)}^{0,5}.$$

Тому склади на рис. 4.1 і 4.4 дещо відрізняються. В ході плівкотворення склад композицій змінюється. Проходить ізомеризація $AE \rightarrow BE$ і точки складів зсуваються вправо (по пунктирній лінії). Величину зсуву ($[BE]$) можна оцінити за ступенем ізомеризації алілового етеру (X):

$$X = \frac{[BE]}{[AE] + [BE]} \quad (4.3).$$

Рівняння 4.2 дозволяє розрахувати будь-які швидкості реакцій в потрійній системі. Зокрема, за його допомогою можна знайти залежність швидкості ізомеризації (W_{iz}) алілового етеру від складу системи. Якщо уважно розглянути схему 4.2, то стає зрозумілим, що швидкість ізомеризації дорівнює сумі швидкостей лімітуючих стадій процесу, в яких утворюється аліловий радикал $M_2\cdot$. Кисень приєднується до нього по нелімітуючій стадії (1.2), а $M_2O_2\cdot$ уже має ізомерну будову (BE). $M_2\cdot$ утворюється в реакціях 2.12, 2.22, 2.32 схеми 4.2. Отже, швидкість ізомеризації:

$$W_{iz} = W_{2.12} + W_{2.22} + W_{2.32} \quad (4.4).$$

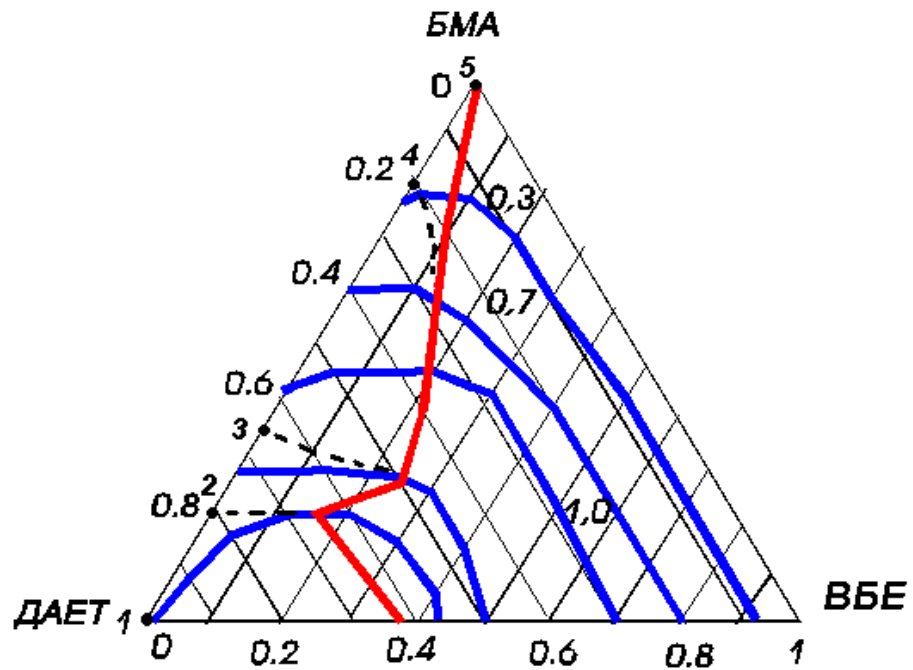


Рис. 4.5 - Залежність швидкості ізомеризації від складу суміші БМА – ДАЕТ - ВБЕ при 338 К. Числа на ізолініях відповідають величинам $W_{13}/W_i^{0.5} ([M_1] + [M_2H] + [M_3]) \cdot 10^3$ (л/моль·с)0,5.

Підставляючи потрібні величини в чисельник рівняння 4.2 одержимо:

$$W_{13} = W_i^{0.5} \frac{[M_2H]^2 A_2 + \frac{[M_1][M_2H]A_1}{r_{12}} + \frac{[M_2H][M_3]A_3}{r_{32}}}{\left\{ \sum_i^{n=3} a_i^2 [M_i]^2 A_i + 0,5 \sum_{ij}^{n=3} \varphi_{ij} a_i a_j [M_i][M_j] A_i A_j \right\}^{0.5}} \quad (4.5),$$

де позначення аналогічні рівнянню 4.2. За рівняням 4.5 була розрахована залежність W_{13} від складу (рис.4.5).

Залежності 4.4 і 4.5 значно відрізняються. Максимум знаходиться в бінарній системі ДАЕТ-ВБЕ (близько 90% ДАЕТ).

Видно, що напрям ізоліній близький до напрямів зміни складу при ізомеризації (при невеликих X), систем, розташованих на стороні БМА-ДАЕТ концентраційного трикутника. Інакше кажучи, W_{13} для складів рис. 4.1 близька до сталих величин.

Перехід від W_{i3} до ступеня ізомеризації (інтегральної величини) виявляється неочікувано простим. Очевидно, що W_{i3} одна із складових W_{o2} , а саме - швидкість витрачання кисню на утворення алілпероксидного радикала. Як сама W_{o2} , так і її складові є швидкостями реакції нульового порядку (дивись підрозділ 3.1, залежність рис. 3.1). Для такої реакції глибина перетворення пропорційна добуткові швидкості на час протікання

$$X = A \cdot W_{i3} \cdot \tau \quad (4.6),$$

де τ - час ізомеризації, A - стала для ГАСД.

Величину A можна визначити, якщо відомі величини X , W_{i3} і τ . За літературними даними [44], на кінець індукційного періоду для ГАСД $X = 0,37$. Тоді:

$$A = \frac{X_{\text{ГАСД}}}{W_{i3} \text{ ГАСД} \cdot \tau_{i \text{ ГАСД}}} \quad (4.7).$$

Розрахуємо за рівнянням 4.6 і 4.7 величину X для складів рис. 4.1 на кінець індукційного періоду. Розрахунок дає величину X для складів 2, 3, 4 рис. 4.1 - 0,19; 0,23; 0,07 відповідно. Горизонтальний зсув точки $[BE] = X([BE] + [AE])$. Сума в дужках - це X_2 композиції, оскільки BE утворюється з AE .

Якби швидкість окиснення дорівнювала швидкості ізомеризації, що вірно для чистого ГАСД, то зсув точки складу був би тільки горизонтальним. Однак, для точок 2, 3, 4 $W_{o2} > W_{i3}$ і точка складу в плівкотворенні має не лише горизонтальний, але й вертикальний зсув. Його можна розрахувати з простої пропорції:

$$\frac{\Delta[M1] / X1}{X} = \frac{W_{o2} - W_{i3}}{W_{i3}} \quad (4.8).$$

Співвідношення 4.8 базується на пропорційності відносного зсуву точки і швидкості зсуву. У неявному вигляді це обумовлено

нульовим порядком швидкості окиснення за киснем. Розрахунки за рівнянням 4.8 дають величини зсуву точок 2, 3, 4 : 0,04; 0,32; 0,45.

При побудові точки слід проводити лінію $\Delta[M1]$ перпендикулярно стороні ДАЕТ-ВБЕ трикутника, щоб в результаті побудови не змінилась величина X . Одержані точки з'єднуємо плавною кривою (рис. 4.5). Який фізичний сенс одержаної кривої? Це залежність складу суміші наприкінці індукційного періоду тривимірної полімеризації від початкового складу (на початок плівкотворення). Із залежності видно, що найбільш глибокі зміни складу в точці 3.

Яке застосування може знайти одержана залежність? За нею можна судити про склад проміжних розчинних полімерів, що утворюються в індукційний період тривимірної полімеризації. Це дозволяє оцінювати навіть деякі властивості одержуваних покриттів. Розглянемо конкретні склади (нумерація рис. 4.1). Точка 2 ($[M1]=0,22$; $[M2H]=0,78$).

Ступінь ізомеризації майже в 2 рази нижчий, ніж у чистого ГАСД. Механізм плівкотворення, притаманний аліловим етерам, але з включенням у склад проміжних полімерів і тривимірного полімеру олігоестеракрилату. Час індукційного періоду зменшується від точки 1 (чистий ГАСД) до точки 2 за рахунок зменшення ступеню ізомеризації, необхідного для початку тривимірної полімеризації. Основна маса ТГМ-3 до закінчення індукційного періоду залишається неконвертованою ($\Delta[M1]$ складає десь $1/4 - 1/5$ від X).

Про властивості покриттів можна сказати, що вони будуть відрізнятись від плівок чистого ГАСД як в кращий, так і в гірший бік. Покращується просихання плівок за товщиною. Це видно хоча б по збільшенню відносної твердості покриттів. Стійкість же покриттів до старіння зменшується за рахунок меншої конверсії

подвійних зв'язків. Менша $\Gamma_{\text{подв}}$ є результатом меншого ступеню ізомеризації: в полімеризації беруть участь, в основному, ізомеризовані подвійні зв'язки. Тому зменшення ступеню ізомеризації погіршує стійкість покриттів до старіння.

Точка 3 ($[M1]=0,53$; $[M2H]=0,47$).

Інтервал складів між точками 2 і 3 відповідає справжній кополімеризації, наскільки це можливо в подібних системах. Розчинні полімери формуються на основі "кополімеру" типу:

$M_2OO [M1OO]_n H$,

Або, вірніше,

$M_2- -M_3-OO [M1OO]_n H$,

оскільки в реальній системі утворення радикала M_2 з ГАСД автоматично веде до ізомеризації одного з алілових подвійних зв'язків.

Довжина ланцюгів n в цій області невелика (1-2), що здавалось би суперечить співвідношенню $\Delta[M1]/[BE]$ 2-3. Це можна, мабуть, пояснити тим, що ближче до точки 3 у тривимірну полімеризацію на кінець індукційного періоду вступає, в основному, суміш вказаних проміжних полімерів. В точці 3 ступінь ізомеризації (вищий, ніж в точці 2) приблизно в 1,5 раза менший, ніж в чистого ГАСД.

Однак, у зв'язку з меншим вмістом ГАСД у плівці (в 2 рази) залишкова ненасиченість плівок повинна бути нижчою, ніж у чистого ГАСД. Взагалі, область між точками 2 і 3 відповідає оптимальному складу композицій. Ближче до точки 2 спостерігається найбільша швидкість твердіння покриттів, але низька стійкість покриттів до старіння. Ближче до точки 3 спостерігається менша швидкість твердіння, але більш висока стійкість покриттів до старіння. Тобто оптимум складу залежить від вимог до покриттів. Фізична ж основа оптимальності даної

області полягає в найбільшій однорідності отриманого полімеру (ланки M2 і M1 містяться разом уже в розчинних полімерах).

Точка 4 ($[M1]=0,82$; $[M2H]=0,18$).

Механізм процесу плівкотворення, як у олігоестеракрилатів. Ланки M2 присутні в складі незначної долі проміжних полімерів. Роль алілового етеру зводиться до обмеження довжини матеріальних ланцюгів поліпероксидів, збільшенню їх стійкості до окиснювальної деструкції. За рахунок цього спостерігається прискорення плівкотворення. Значне зменшення швидкості формування покриттів при переході від точки 3 до точки 4 робить складу композицій в цій області неперспективними з точки зору застосування їх як плівкотвірних речовин.

Недоліком проведеного аналізу є розгляд не зовсім реальних, а в деякій мірі гіпотетичних систем, без урахування деструкції та інших ефектів великих глибин перетворення.

Спробуймо оцінити роль деструкції в побудованій моделі плівкотворення композицій. Найпростіше це зробити шляхом визначення коефіцієнтів використання подвійних вуглець-вуглецевих зв'язків [168] (долі подвійних зв'язків, що використовується продуктивно в полімеризації) для компонентів композицій. За умовою непроходження тривимірної полімеризації в індукційний період

$$\bar{F} \leq 2 \quad (4.9),$$

де \bar{F} - середня молекулярна функціональність.

Оскільки після індукційного періоду $\bar{F} > 2$, то можна показати, що в кінці індукційного періоду $F=2$. За аналогією з функціональністю олігомер-мономерних композицій [165]:

$$\bar{F} = \sum_{i=2}^{\infty} f_i n_i x_i \quad (4.10),$$

де f_i - функціональність одного подвійного зв'язку, n_i - число подвійних зв'язків у молекулі компонента, x_i - мольна доля i -того компонента в суміші, $k_{вик\ i}$ - коефіцієнт використання подвійних зв'язків i -типу, який враховує окиснювальну деструкцію.

Слід відзначити, що мольна доля у рівнянні 4.10 не збігається з парціальною мольною долею, котра використовувалась вище. Тут :

$$x_i = \frac{m_i}{M_i} / \sum \frac{m_i}{M_i} \quad (4.11),$$

де m_i , M_i - маса і молярна маса i -того компонента.

Для алілового етеру ГАСД $n_2 = 6X$, тобто враховуються лише ізомеризовані подвійні зв'язки. Для суміші ТГМ-3 і ГАСД:

$$2 f_1 x_1 k_{вик1} + 6X f_2 x_2 k_{вик2} = 2.$$

Оскільки розглядається саме закінчення індукційного періоду (перехід до безкисневого режиму), то [43] $f \rightarrow 2$. Остаточне :

$$2 x_1 k_{вик1} + 6X x_2 k_{вик2} = 1 \quad (4.12).$$

Очевидно, що величина $k_{вик2}$ для алілових етерів буде досить стабільною, в силу механізму плівкотворення, в широкому інтервалі складів композицій. Тому можна нормувати величину $k_{вик2}$ за чистим ГАСД. Для ГАСД [105] при $x_2 = 1,0$; $X = 0,37$, звідки $k_{вик2} = 0,45$, що узгоджується з літературними даними. Знаючи склад композиції ГАСД (розрахований вище), можна розрахувати величини $k_{вик1}$. Результати розрахунків наведені на рис.4.6. Видно, що із зменшенням вмісту алілового етеру в композиції, величина $k_{вик1}$ падає.

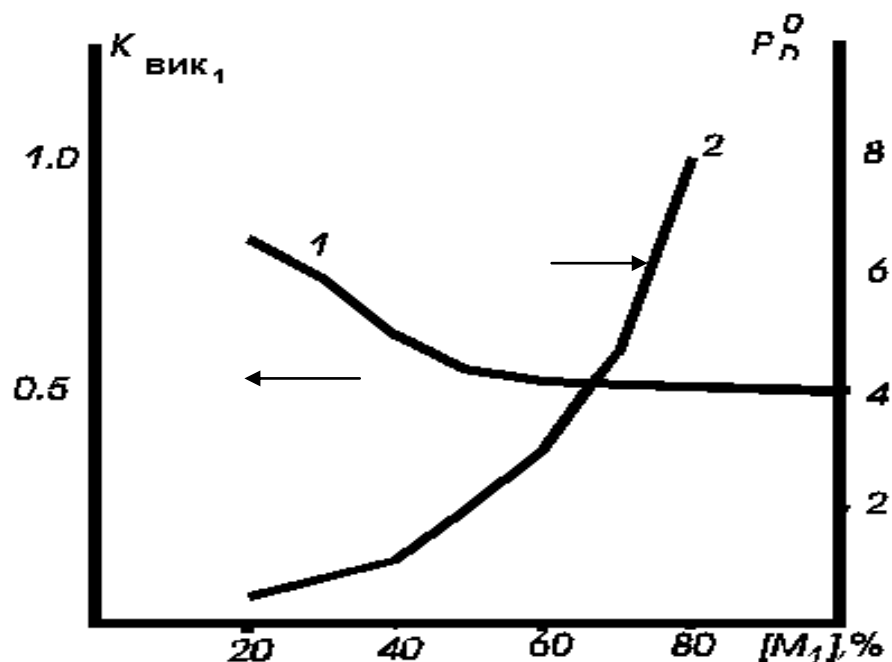


Рис. 4.6 - Залежність коефіцієнту використання подвійних зв'язків (1) і довжини матеріальних ланцюгів поліпероксидів (2) від складу композицій ТГМ-3 - ГАСД при 338 К .

Природа цього явища стає зрозумілою, якщо співставити зміну із складом квик1 і довжин матеріальних ланцюгів поліпероксидів (\overline{P}_n^0). Довжина матеріального ланцюга дорівнює відношенню швидкості продовження ланцюга до швидкості його обриву (передавання). У нашому випадку ланцюг продовжується за реакцією 2.11 (схема 4.2), а передається за реакцією 2.12.

$$\text{Отже: } \overline{P}_n^0 = \frac{W_{2.11}}{W_{2.12}} = \frac{k_{11}[M_1O_2][M_1]}{k_{12}[M_1O_2][M_2H]} = r_{12} \frac{[M_1]}{[M_2H]} \quad (4.13).$$

Результати визначення \overline{P}_n^0 наведені на рис. 4.6 (крива 2). Видно, що з ростом \overline{P}_n^0 , квик1 зменшується. Отже, чим довший

поліпероксидний ланцюг, тим більше він схильний до деструкції. В цій банальній, на перший погляд, причині і полягає механізм прискорення плівкотворення олігоестеракрилатів домішками алілового етеру. Аліловий етер, будучи передавачем ланцюга, зменшує довжину поліпероксидних ланцюгів вінілового олігомеру. Можливо, що найбільш стійкі до деструкції поліпероксида з $\overline{P}_n^0 = 0$ (продукти реакцій 2.21-1.1-2.12 схеми 4.2).

Властивості покриттів на основі композицій наведені у табл. 4.2. Наведені в табл. 4.2 дані, в цілому підтвержують висновок, зроблений при розгляді модельної системи. Так, наприклад, конверсії подвійних зв'язків у плівках змінюються, як і прогнозовано: найменша у складі з 20% ТГМ-3 і найвища у складі з 50% ТГМ-3. Видна відсутність недополімеризованих шарів у плівок композицій (висока стартова твердість, яка в чистого ГАСД досягається лише після старіння). Більша швидкість старіння композиції з 20 % ТГМ-3 спостерігається хоча б по значній зміні відносної твердості при старінні (табл. 4.2).

Еластичність плівок при значному вмісті ТГМ-3 зменшується, що обумовлено його короткою олігомерною ланкою.

В цілому, показники плівок композицій вищі, ніж у чистого ГАСД. Про порівнянням з ТГМ-3 не може бути і мови, при 338 К на поверхні плівки ТГМ-3 дуже довго зберігається липкий шар. Те ж стосується і плівок композицій з великим (80%) вмістом ТГМ-3. Композиції метакрилових олігомерів з аліловими етерами можна рекомендувати для покриттів різноманітного призначення, аж до ремонтного фарбування автомашин.

Питання про оптимальну будову алілового етеру і олігоестеракрилату для подібних композицій дещо складніше. Низькофункціональні компоненти сповільнюють твердіння покриттів; високофункціональні - прискорюють старіння покриттів

з огляду на нижчу конверсію подвійних зв'язків. Слід відмітити, що заміна ТГМ-3 на МЕА, не змінюючи суттєво кінетики полімеризації, може привести до формування більш еластичних покриттів.

Як теоретичний, так і практичний інтерес має питання про вплив ненасиченості вінілового компоненту композиції на кінетику полімеризації і властивості одержуваних покриттів.

2. Плівкотворення композицій вінілового олігоестера і алілового етеру

Для визначення характеру зв'язку природи вінілового олігомеру з плівкотвірними властивостями композицій було вивчено плівкотворення композицій дивініл(біс-о-фталіл)триетиленгіколю (ДФТ) і гексааліл(біс-пентаеритритсебацінат)диетиленгіколю (ГАСД). Полімеризація композицій досліджувалась за виходом тривимірного полімеру у плівках товщиною 35 мкм на повітрі при 338 К у присутності окиснювально-відновної ініціюючої системи (ОВС), яка складалась із 0,55 % гідропероксиду циклогексанону (ГПЦ) і 0,1 % нафтенату кобальту (НК), у перерахунку на метал. Типові кінетичні криві полімеризації наведені на рис. 4.1.

Перебіг полімеризації композицій ДФТ і ГАСД багато в чому подібний до перебігу полімеризації композицій ТГМ-3 і ГАСД (рис. 4.1).

Звертають на себе увагу наступні відмінності. Для всіх складів на рис. 4.7 термін індукційного періоду (τ_i) більше, ніж у чистого ГАСД (крива 1 рис. 4.1). Форма кривих і середня швидкість полімеризації значно менше відрізняються між собою на рис. 4.7, ніж на рис. 4.1. Нарешті, найбільш разюча відміна

полягає у більшій швидкості плівкотворення: за 3 години твердіють всі покриття рис. 4.7, а за цей час встигають твердіти лише чистий ГАСД і композиція з 20% ТГМ-3 (рис. 4.1, криві 1, 2).

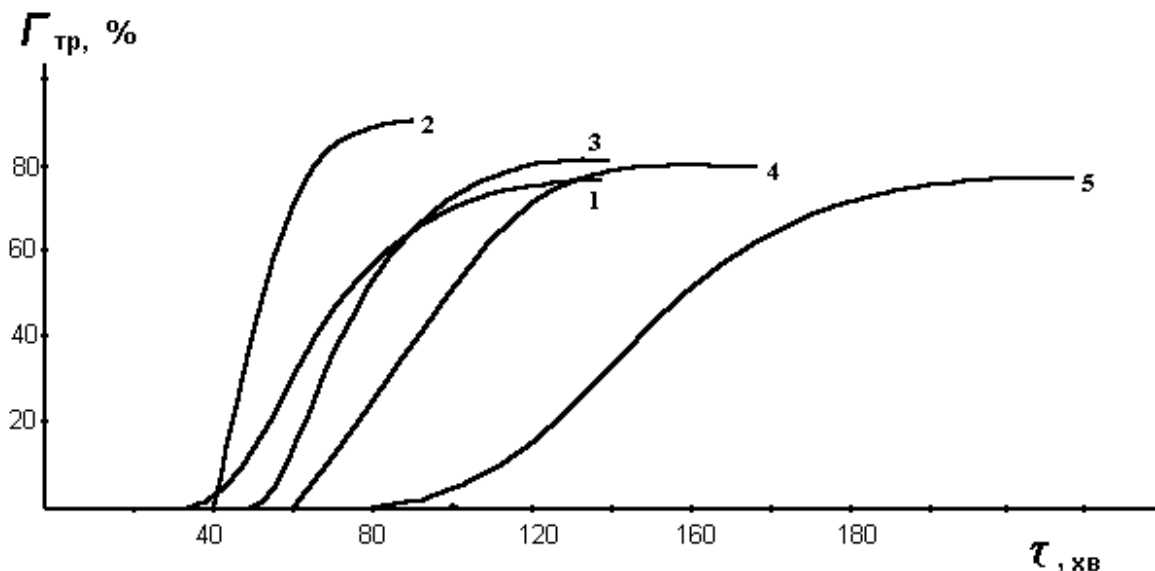


Рис. 4.7 - Залежність в часі виходу тривимірного полімеру при полімеризації композиції ДФТ і ГАСД у плівках товщиною 35 мкм при 338 К. Вміст ДФТ, % мас.: 1 - 0, 2 - 20, 3 - 50, 4 - 80, 5 - 100.

Причина, мабуть, полягає у кращих плівкотвірних властивостях ДФТ порівняно з ТГМ-3. Якби в ролі вінілового компоненту композиції з ГАСД був взятий МТПА, а не ТГМ-3, між рис. 4.1 і 4.7 було б більше подібності.

Аналогічно тому, як це було описано вище (підрозділ 4.1), було проведено моделювання окиснювальної полімеризації при плівкотворенні композицій ДФТ і ГАСД шляхом дослідження співокиснення у потрійній системі: вінілацетат (ВА) - диаліловий етер триметилпропану (ДАЕТ) - вінілбутиловий етер (ВБЕ). ВА служив моделлю ДФТ, ДАЕТ - моделлю ГАСД, а ВБЕ - моделлю продуктів окиснення ГАСД ізомерної будови (ВЕ). Як уже

зазначалось вище, подібна потрійна система, в деякій мірі, рівносільна сумі трьох бінарних систем. У нашому випадку це суміші: ВА-ДАЕТ, ВА-ВБЕ та ВБЕ-ДАЕТ. Кінетичні характеристики окиснювальної кополімеризації у системі ВБЕ-ДАЕТ вже визначені (табл. 4.1).

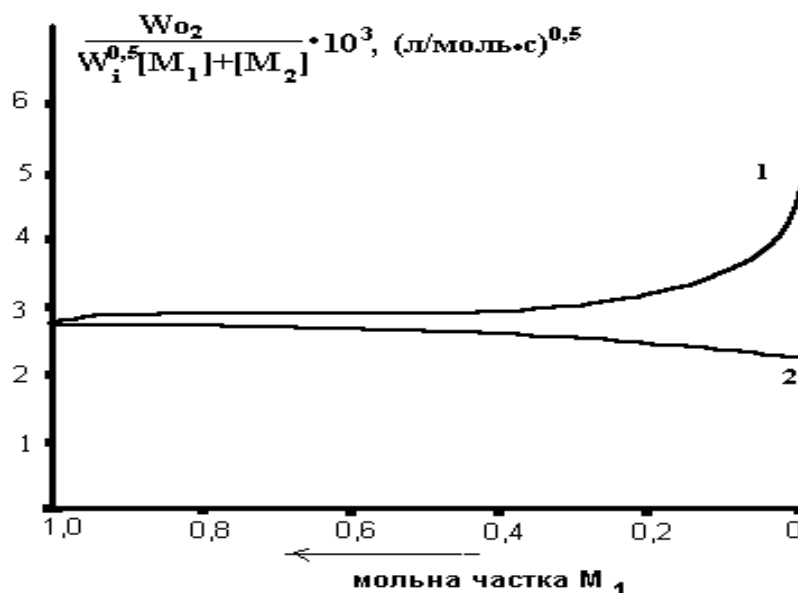


Рис. 4.8 - Залежність приведеної швидкості окиснення від складу сумішей ВА-ДАЕТ (1) та ВА - ВБЕ (2) при 338 К

Кінетичним методом за швидкістю поглинання кисню (W_{O_2}) було вивчено ініційоване динітрилом(біс-ізомасляної)кислоти (ДАК) співокиснення сумішей ВА-ДАЕТ і ВА-ВБЕ при температурі 338 К в інтервалі парціального тиску кисню (P_{O_2}) 21-100 кПа.

Встановлено, що в прийнятих експериментальних умовах, на малих (до 0,1%) глибинах перетворення, W_{O_2} не залежить від P_{O_2} і пропорційна $[ДАК]^{0,5}$. Це дозволило описати процес загальною схемою співокиснення (схема 4.1). За рівнянням співокиснення 4.1 та експериментальними даними (рис. 4.8) були розраховані кінетичні характеристики співокиснення (r_1 , r_2 , ϕ). Для системи ВА - ДАЕТ $r_1 = 1,80$; $r_2 = 0,10$; $\phi = 2,0$. Для системи ВА - ВБЕ $r_1 =$

0,45; $r_2 = 1,40$; $\phi = 1,1$. Процес окиснювальної кополімеризації у потрійній системі ВА-ДАЕТ-ВБЕ можна описати схемою 4.2, а швидкість окиснення можна визначити за рівнянням терокинення (4.2).

Константи окиснювальної полімеризації в потрійній системі були визначені з кінетичних характеристик співокинення у бінарних системах. Для потрійної системи ВА-ДАЕТ-ВБЕ : $r_{12}=1,80$; $r_{13}=0,45$; $r_{21}=0,10$; $r_{23}=0,42$; $r_{31}=1,40$; $r_{32}=0,69$; $\phi_{12}=2,0$; $\phi_{13}=1,1$; $\phi_{23}=0,35$. За величинами наведених констант з використанням рівняння терокинення (4.2) була розрахована залежність W_{O_2} від складу (рис. 4.9а). З використанням рівнянь 4.2 та 4.5 була розрахована залежність швидкості ізомеризації (W_{iz}) від складу (рис. 4.9б). Характер залежностей рис. 4.9 відрізняється від наведених вище для системи БМА-ДАЕТ-ВБЕ (рис. 4.4 і 4.5).

У відповідності з процедурою, описаною у підрозділі 4.1, визначаємо ступінь ізомеризації ГАСД на кінець індукційного періоду та горизонтальний зсув точки складу на рис. 4.9б з використанням даних рис. 4.9б. Одержані таким чином точки складів композицій на кінець індукційного періоду наносимо на рис. 4.9б і з'єднуємо їх плавною кривою. Одержана залежність більш плавна, ніж на рис. 4.5, але має такий же характер.

Як і для композицій ТГМ-3 - ГАСД, склад з найменшим ступенем ізомеризації ГАСД відповідає 20% мольних вінілового компоненту (рис. 4.9б). Шляхом розрахунку за рівняннями 4.12 і 4.13 було одержано залежності коефіцієнту використання вінілових подвійних зв'язків (квик) та довжини матеріальних ланцюгів поліпероксидів від складу композиції ДФТ-ГАСД, наведені на рис. 4.10.

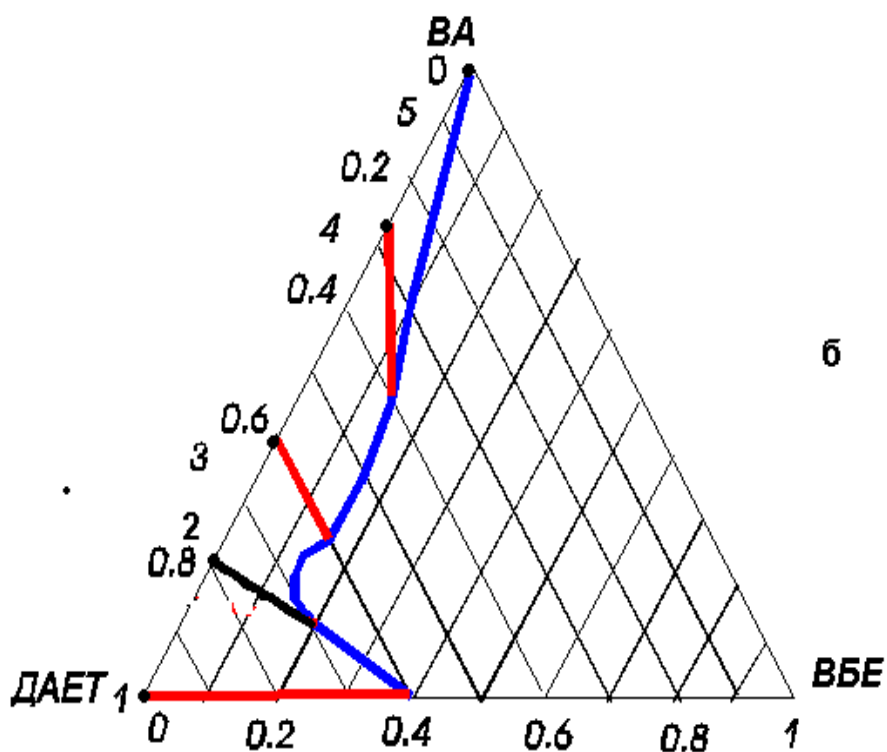
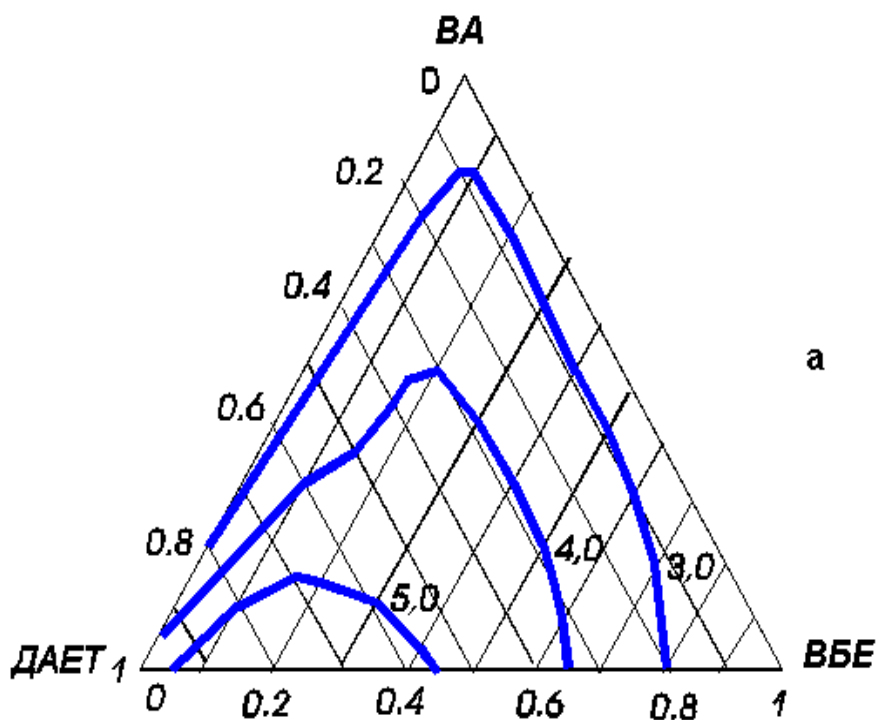


Рис. 4.9 - Залежність зведених швидкостей окиснення (а) та ізомеризації (б) від складу суміші ВА-ДАЕТ-ВБЕ при 338 К. Числа на ізолініях відповідають швидкостям, збільшеним в 1000 раз.

Характер залежностей рис. 4.10 і 4.6 дуже подібний. В обох випадках спостерігається обернена залежність $k_{\text{вик}}$ і \bar{P}_n . Абсолютне значення $k_{\text{вик}}$ у ДФТ трохи вище, ніж у ТГМ-3.

Механізм плівкотворення композицій ДФТ і ГАСД, як свідчать наведені результати, повинен співпадати з обговореним для композицій ТГМ-3 і ГАСД. Однак, різна природа подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку відбивається у плівкотворенні.

Порівняння рис. 4.4; 4.5 і 4.9 показує, що у композицій з ДФТ нижче окиснюваність і менше швидкість ізомеризації. Це зменшує швидкість плівкотворення, порівняно з композиціями на основі метакрилату. З іншого боку, більша стійкість поліпероксидних ланцюгів у сполученні з вищою активністю в полімеризації прискорюють плівкотворення, особливо після закінчення індукційного періоду (рис. 4.1 і 4.7).

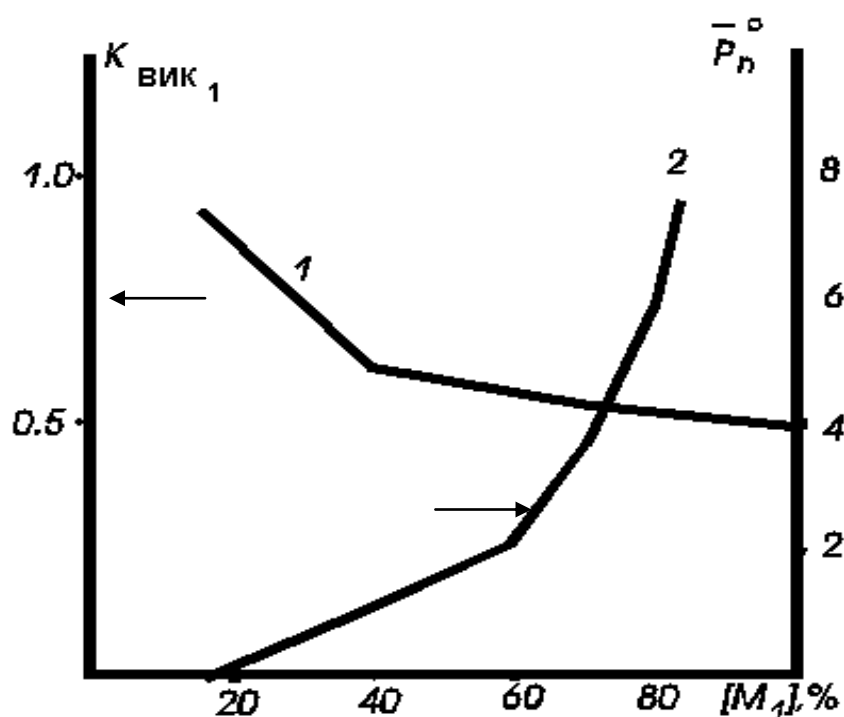


Рис. 4.10 - Залежність коефіцієнту використання подвійних зв'язків (1) та довжини матеріальних ланцюгів поліпероксидів (2) від складу композицій ДФТ-ГАСД при 338 К

Щодо складу композицій 0-20% ДФТ і навіть далі плівкотворення проходить за механізмом, притаманним аліловим етерам. Розчинні полімери формуються майже виключно на основі продуктів окиснення АЕ з ізомеризацією. Доля ДФТ в складі проміжних полімерів дуже невелика.

Основна маса ДФТ втягується в кополімеризацію з ВЕ після закінчення індукційного періоду.

Як уже відзначалось, одна з характерних відмінностей між рис. 4.1 і 4.7 полягає у положенні кривих 1, 2. Для ДФТ склад 2 має ті більше, ніж у ГАСД, для ТГМ-3 - менше. Ймовірно, що це обумовлено відмінністю величин $k_2/k_0,56$ для ДФТ і метакрилатів. Окиснюваність метакрилатів близька до АЕ, а у ДФТ - менша. Це видно з порівняння абсолютних величин W_{O_2} на рис. 4.4 і 4.9 а. Між 25-30% і 50% ДФТ відбувається зміна механізму плівкотворення. Як і у метакрилатів в аналогічній області (між складами 2 і 3), тут відбувається кополімеризація ДФТ і ГАСД. Ступінь ізомеризації зростає із збільшенням вмісту ДФТ і максимальний на верхній межі області (склад 3). Співвідношення ланок ДФТ і ВЕ у складі розчинних полімерів зростає від складу 2 до складу 3 і становить близько 1. Залишкова ненасиченість покриттів у точці 3 значно менша, ніж у точці 2, і навіть в точці 1 (для чистого ГАСД). При подальшому зростанні $[M_1]$ доля ВЕ в розчинних полімерах зменшується пропорційно зміні складу. У точці 4 складу має місце механізм плівкотворення, притаманний ДФТ, а ГАСД відіграє роль лише передавача ланцюга.

Вибір оптимального складу у композиціях ДФТ і ГАСД здійснюється простіше, ніж у композиціях ТГМ-3 і ГАСД. Справа в тому, що швидкість твердіння складу 3 незначно відрізняється від швидкості твердіння складу 2. Тому для більшості призначень матеріалів оптимальним буде склад 3 (50% ДФТ).

Фізико-механічні показники покриттів на основі композицій ДФТ і ГАСД наведені в табл. 4.3. Видно, що висновок про залишкову ненасиченість плівок з 20 і 50% ДФТ виявляється вірним. Взагалі залишкова ненасиченість плівок зменшується з ростом вмісту ДФТ в композиції. Якщо оцінювати швидкість старіння за зміною з часом фізико-механічних показників, особливо твердості, то швидкість старіння також зменшується із збільшенням вмісту ДФТ. Однак, в силу ймовірної зміни структури полімеру такі висновки слід робити дуже обережно. Порівняння даних табл. 4.2 і 4.3 говорить про певні переваги композицій табл. 4.3. Це стосується і еластичності покриттів оптимального складу і стійкості при старінні (з певними застереженнями).

Дещо менша еластичність і міцність при ударі покриттів з великим (80-100%) вмістом ДФТ зрозуміла. Олігомерна ланка ДФТ досить жорстка і коротка і це не може не відбитись на показниках покриттів. При розробці синтезу вінілових олігоестерів, виходячи с ацетилену, потрібно збільшити довжину олігомерної ланки і зменшити її жорсткість.

Покриття на основі композицій ДФТ і ГАСД мають гарні декоративні властивості. Вони безколірні і прозорі. Плівки товщиною до 80 мкм добре просихають за товщиною і не мають поверхневого липкого шару. Покриття дуже стійкі до дії неполярних органічних розчинників, стійкі до води, проте мають обмежену стійкість до дії лугів. Наявність вказаних декоративних і захисних властивостей дозволяє використовувати композиції вінілового олігоестеру і алілового етеру в ролі плівкотвірної речовини. Найближчим аналогом дослідної емалі гарячої сушки на основі композиції виступає емаль ПЕ-126 М слонова кістка (ТУ-6-10-1332-78). Плівкотвірні речовини цієї емалі мають різні

рецептури, як правило, на основі олігоестеракрилатів. Наприклад, в одну з рецептур входить олігоестеракрилат 7-20 (аналог МПА) і ТГМ-3. В дослідній емалі як плівкотвірна речовина була застосована композиція ДФТ і ГАСД (1:1 за масою). Емаль була виготовлена шляхом диспергування суміші компонентів у лабораторному бісерному млині з наступною фільтрацією. Рецептuru напівфабрикатної основи емалі наведена в табл. 4.4.

Випробування одержаної емалі за показниками ТУ 6-10-1332-78 на емаль ПЕ-126 слонова кістка дали позитивні результати. Дослідна емаль задовольняє всім вимогам НТД, а деякі її показники значно вище нормативних. Можливе твердіння покриттів при 338 К, а не при 383-393 К, як в ТУ, але при цьому погіршується здатність покриття шліфуватись і поліруватись.

Таблиця 4.1

Рецептура основи дослідної емалі ПЕ-126 М

Компоненти	Вміст, % мас.	Примітка
Оксид титану (IV)	30,3	Рутил, Р-02
Крон свинцовий жовтий	0,9	
ДФТ	17,2	
ГАСД	17,2	
Колоксилін лаковий	7,8	Марка ВВ, розчин в ацетоні
Смола алкидна	3,9	
Ацетон	22,7	
Всього:	100	

Підводячи підсумки, можна твердити, що композиції вінілових та алілових олігомерів є високоякісними плівкотвірними

речовинами, які перевершують відправні компоненти за швидкістю твердіння і властивостями покриттів.

Вирішена проблема пошуку оптимального складу подібних композицій: кращий склад відповідає вмісту подвійних зв'язків вінілового типу 20-50% мольних. Причому на нижній межі інтервалу максимальна швидкість полімеризації, а на верхній - стійкість покриттів до старіння. Вказана закономірність має загальний характер і не залежить не тільки від будови олігомерів, але й від природи подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку у вініловому олігомері.

Найбільш важливий в теоретичному плані висновок полягає у можливості моделювання процесу плівкотворення композицій співокисненням потрібних мономерних систем з можливістю перенесення одержаних висновків на реальні системи.

Доведено, що причиною прискорення плівкотворення вінілових олігомерів домішками алілових етерів є обмеження довжини поліпероксидних ланцюгів і зменшення ступеня їх деструкції.

Результати дослідження полімеризації α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленоксид)етилену, показують, що його можна використовувати як лакофарбовий матеріал самостійно і в композиціях з олігоестеракрилатами (МДФ-2, ТГМ-3, ОКМ-2, МГФ - 9 та інших) у виробництві покриттів.

Дослідна емаль одержана розчиненням в суміші органічних розчинників вінілового олігомеру (ДФТ) та алілового етеру (ГАСД) згідно рецептури.

Емаль була одержана шляхом диспергування пасти на основі СВП двоокису титану (рутильної модифікації) та свинцевого крону у в'язучому з домішками гідропероксиду кумола (гіперизу), прискорювача №25 та стабілізатора. Одержаний матеріал як за

складом, так і за призначенням найбільш близький до емалі ПЕ-126М слонова кістка і був випробуваний за показниками, що регламентуються ТУ 6-10-1332-78 на емаль ПЕ-126М слонова кістка. Методи випробування відповідали зазначеним у вищеназваних ТУ. Показники матеріалу наведені у таблиці 4.2.

Водостійкість, маслостійкість, бензостійкість визначалась по ГОСТ 9.403-80; умовна в'язкість - по ВЗ-4; укривистість - по ГОСТ 8784-75; колір – візуально. Таблиця 4.2.

Результати випробувань.

Назва показників	Метод визначення	Величини показників	
		Дослідна емаль	Норма для емалі ПЕ – 126М ТУ 6-10-1332-78
Колір	Візуально	Відповідає	Слонова кістка
Умовна в'язкість за ВЗ-4, с, не менше	ГОСТ 8420-74	70	40-80
Вміст нелетючих речовин, %, не менше	ГОСТ 17537-72	70	58-71
Укривистість, г/м ² , не більше	ГОСТ 8784-75	90	120
Ступінь перетиру, мкм, не більше	ГОСТ 6589-74	30	-
Термін висихання до ступеню 3 при 110-1200С, хв, не більше	ГОСТ 19007-73	30	50

Твердість плівки за М-3, умовних одиниць, не менше	ГОСТ 5233-67	0,6	0,6
Згин покриття, мм, не більше	ГОСТ 6806-73	3	5
Міцність при ударі, Н·м, не менше	ГОСТ 47-65-73	5	5
Водостійкість при 18-220С, годин, не менше	ГОСТ 9.403-80	14	8
Бензостійкість при 18-220С, годин, не менше	ГОСТ 9.403-80	24	8
Маслостійкість при 18-220С, годин, не менше	ГОСТ 9.403-80	48	24
Термін висихання до ступеню 3 при 650С, хвилин	ГОСТ 19007-73	50	Не нормується

З приведених даних випробувань видно, що одержана емаль задовольняє всім вимогам ТУ 6-10-1332-78 на емаль ПЕ-126М, а за деякими показниками (твердість покриттів, термін та температура висихання, стійкість до води, бензину, масла) значно перевищує вимоги для названої емалі.

3. Застосування α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену для зміцнення гіпсових моделей у стоматології

Результати дослідження полімеризації α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилену, показують, що його можна використовувати як лакофарбовий матеріал самостійно і в

композиціях з олігоестеракрилатами (МДФ-2, ТГМ-3, ОКМ-2, МГФ - 9 та інших) у виробництві покриттів.

Нами запропоновано використовувати вініловий олігоестер (ДФТ) у стоматології. Це обумовлене тим, що в останні роки успішно розвивається розділ медицини із застосуванням штучних тканин, анатомічних структур та органів, в основному, більш екологічно чистих і безпечних полімерних матеріалів, на відміну від металевих виробів, із метою відновлення утрачених функцій організму [166]. В першу чергу, до них відносять зубні протези, які прилягають до тканин, а не поміщені безпосередньо в них.

Виготовлення зубних протезів відбувається на моделях, які після одержання залишають у положенні центральної окклюзії, загіпсовують в окклюдатор і направляють у зуботехнічне виробництво. Найбільш придатним матеріалом для виготовлення моделей в ортопедичній практиці є гіпс, який технологічний у роботі, має гарну відбиваючу здатність, недорогий та доступний, але має деякі недоліки. Відомо, що при виготовленні протеза неможливо допускати зміни форми, розміру та рельєфу поверхні, яка відображає тканини протезного ложа. Такі негативні зміни виникають тому, що поверхня полімеру після відділення її від гіпсу є ерозованою, тобто неточно відповідає рельєфу тканини протезного ложа.

Крім цього, в момент компресійного пресування пластмасового тіста, гіпс здавлюється й ущільнюється (деформується), і, згодом, змінюється форма зубного протеза.

Природно, виготовлення зубних протезів на таких моделях не відповідає необхідним вимогам і протез при поверненні хворому необхідно коректувати, а іноді і переробляти знову.

Тому, щоб поліпшити якість зубних протезів, подовжити термін зберігання необхідно підвищити міцність і структуру гіпсових моделей.

В літературі [166] описано багато методів та засобів зміцнення моделей з гіпсу. Основні методи зміцнення:

- зміцнення моделей у процесі кристалізації;
- зміцнення відлитої та висушеної моделі;
- зміцнення моделі шляхом покриття спеціальною ізолюючою речовиною “Ізоколом” - колоїдним розчином альгінату натрію;
- зміцнення моделі за рахунок застосування спеціальних сортів гіпсу (мармурового, супергіпсу та ін.).

Виходячи з того, що вищевказані засоби зміцнення моделей не завжди забезпечують необхідну міцність, а спеціальні сорти гіпсу досить коштовні та випуск їх обмежений, ми запропонували для зміцнення гіпсових моделей, вініловий олігомер - α, ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилен, який раніше не був у використанні для даної мети.

Для порівняння відомих засобів і пропонованого засобу зміцнення гіпсових моделей було виготовлено три групи зразків з гіпсу: перша – гіпс без обробки; друга – гіпс, оброблений “Ізоколом” - найбільш поширений засіб в ортодонтії при виготовленні зубних протезів; третя група - гіпс, оброблений полімеризаційноздатним олігоестером – ДФТ.

Гіпсові зразки готували по стандартним методикам [167].

ДФТ наносили на зразок таким чином. Гіпсові зразки поміщали в 50 % спиртовий розчин ДФТ, який містив 3 % ініціатора (ацетилацетонату заліза (III)) від маси ДФТ і витримували 30 хвилин. Зразки виймали з розчину, сушили на повітрі для випаровування розчинника й опромінювали ртутно-

кварцевою лампою ДРТ – 400 на відстані 10 см від поверхні протягом 300 с.

Гіпсові зразки сушили при температурі 65 – 80°C до формування плівки. Потім зразки залишали при кімнатній температурі на 20 хвилин і переносили в термокамеру, де витримували 2 години при температурі 110 - 120°C, для прискорення полімеризації олігомера.

Таблиця 4.3

Результати випробувань гіпсових зразків

Фізико-механічні показники		Гіпс	Гіпс + “Ізокол”	Гіпс + ДФТ
Опір стискання, кгс/см ²		280 - 290	340 - 400	560 - 630
Вологопоглинання %		43	38	15
Декоративні властивості:	стійкості до утримання бруду, не більше 3 балів	5 балів	3 бали	1 бал
	блиск поверхні, після випробувань	сильна зміна	значна зміна	незначна зміна
	якість поверхні	нерівна	глянцева з острівками нерівностей	глянцева
	стійкість до 5% розчину миючого засобу	посвітлін- ня	посвітління	без змін, гладка глянцева поверхня

Аналіз даних таблиці 4.3. показує, що зразки, які оброблені α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленоксид)етиленом, мають у 1,5-2 рази більшу міцність на стискання, порівняно з необробленими гіпсовими зразками і зразками, обробленими “Ізоколом”.

Збільшення міцності опору стискання пояснюється тим, що одержаний полімер на основі вінілового олігоестера заповнює у гіпсових формах мікропори. При обробленні зразків захисною плівкою на основі α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленоксид)етилену відбувається зниження вологопоглинання в 2 рази, що обумовлено зменшенням шпаруватості зразків.

При нанесенні плівкотвірної речовини гіпсові зразки набувають глянцевої поверхні. Ці обставини мають позитивне значення - чистота поверхні забезпечує внутрішню чистоту поверхні заготовки.

Дослідження стійкості до 0,5 % розчину миючого засобу показали, що утворена глянцева поверхня гіпсової моделі дає можливість проводити гігієнічний догляд за зразками, який не викликає зміни зовнішнього виду моделей.

Крім цього, декоративні властивості поверхні дослідних зразків мають певні переваги в порівнянні з гіпсовими моделями зміцненими традиційним матеріалом, що дозволяє полегшити догляд за моделями (у процесі зберігання та активного використання гіпсові моделі втрачають вид, як у розмірному, так і в естетичному плані, впливаючи на початковий вигляд).

Із даних випробувань видно, що одержані покриття на основі α,ω -біс(вініл-о-фталатетиленоксид)етилену, задовольняють всім вимогам до матеріалів для підвищення міцності гіпсових моделей, а за деякими показниками (твердість покриттів, опір стиску) значно перевищують традиційний матеріал. Застосування методу зміцнення гіпсових моделей шляхом нанесення облицювального

матеріалу приводить до збільшення точності виготовлення зубних протезів, що веде до зменшення їх переробки. Також застосування даного методу надає можливість збільшити тривалість роботи гіпсових моделей, що особливо важливо в ортодонтії.

Метод захисту гіпсових зразків плівками, досить нового олігомера - α, ω -біс(вініл-о-фталатетиленокси)етилен є перспективним у практичній ортодонтії. В подальшому плануємо використання олігоестера в ортопедії при виготовленні протезів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Сивергин Ю.М., Научные основы использования олиго(мет)акрилатов и их трехмерных полимеров в практической деятельности / Сивергин Ю.М., Киреева С.М. - М., 1995. – 160 с. Деп. в ВИНТИ 14.12.95. - № 547-В95.
2. Голубов А.Г. Проблемы развития химического производства и пути повышения конкурентоспособности отрасли / А.Г. Голубов // Хімічна промисловість України. – 2005. - № 3. – С. 3 - 9.
3. Мітіна Н.Є. Низькотемпературні радикальні ініціатори на основі металокомплексів гетерофункціональних олігопероксидів: автореф. дис. на здобуття навч. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.06 «Хімія високомолекулярних сполук» /Н.Є. Мітіна / Нац. ун-т "Львів. політехн.". — Л., 2003. — 19 с.
4. Акриловые олигомеры и материалы на их основе / [Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Севергин Ю.М]. – М.: Химия, 1983.– 232 с.
5. Марек О. Акриловые полимеры / О. Марек, М. Томка – М.: Химия, 1966. – 318 с.
6. Raech H. Allylic resins and monomers – N.Y.: Reinhold Publ. Corp., 1965. – 223 p.
7. Седов Л.Н. Ненасыщенные полиэфиры / Л.Н. Седов, З.В. Михайлова – М.: Химия, 1977. – 231 с.
8. Unsaturated Polyester Technology. - L.: Gordon and Breach, 1976. – 448 p.
9. Омельченко С.И. Сложные полиэфиры и полимеры на их основе /С.И. Омельченко. – К.: Наукова думка, 1976. – 214 с.
10. Ranney M.W. New curing techniques in the printing coating and plastics industries. – L.: Noyes data corp., 1973. – 338 p.

11. Сивергин Ю.М. Олигоэфиракрилаты. – М.: ВИНТИ, 1979. – 55 с.
12. Ковеня Т.В. Аналіз роботи підприємств хімічного комплексу України за підсумками 9 місяців 2004 року / Т.В. Ковеня // Хімічна промисловість України. – 2005. - № 1. – С. 3 - 10.
13. Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Синтез и свойства олигоэфир(мет)акрилатов / Ю.М.Сивергин, С.М. Усманов – М.: Химия, 2000. – 420 с.
14. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации / Х.С. Багдасарьян – М.: Наука, 1966. – 300 с.
15. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация / С.С. Иванчев – Л.: Химия, 1985. – 280 с.
16. Савин С.Н. Инициирование низкотемпературной привитой сополимеризации олигомеров с использованием окислительно-восстановительных систем / С.Н. Савин, Ю.Н. Анисимов // Укр. хим. журн. 2002. Т.68. №2. С.120-123.
17. Маслюк А.Ф., Храновский В. А. Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров / А.Ф.Маслюк, В. А. Храновский – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.
18. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Г.О. Беккера. – Л.: Химия, 1976. – 379 с.
19. Грищенко В.К. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. / В.К. Грищенко, А.Ф. Маслюк, С.С. Гудзера - К.: Наук. думка, 1985. – 208 с.
20. Шибанов В.В. Фотополімерізаційноздатні матеріали. Ч. 1. / В.В. Шибанов - Львів: Українська академія друкарства, 2000. – 58 с.
21. Фотополімеризация метилметакрилата в присутствии полиимида / Abadie M.J.M., Votekunas V.Yu., Матиева А.М.,

- Выгодский Я.С. // Высокомолек. соед. Сер. (Б). – 2003. – Т. 45, № 3. – С. 514-518.
22. Kaur Manmeet Srivastava A.K. Photopolymerization: a review // J. Macromol.Scr. – 2002. - Vol. 42, № 4. – P. 481-512.
23. Лазеростимулированная полимеризация олигомерных композиций / Мигунова И.И., Калинина Н.А., Сердобенцев П.Ю., Вяхирева Н.В. // Журнал прикл. химии. - 2000. - Т. 73, вып. 2. – С. 276-282.
24. Маслюк А.Ф. Фотосенсибилизированная полимеризация олигокарбонатметакрилата под действием донорно-акцепторных систем на основе бензофенона и триэтиламина / А.Ф. Маслюк, В.В. Агеева, Г.К. Березницкий // Высокмол. соед. Сер. А. – 1999. – Т. 41, № 3. – С. 411-416.
25. Маслюк А.Ф. Кинетика фотосенсибилизированной полимеризации олигокарбонатметакрилата / А.Ф. Маслюк, В.В. Агеева, Г.К. Березницкий . // Журн. научн. и прикладн. фотографии. – 1995. – Т.40, № 3. – С. 1-7.
26. Фотосенсибилизированное отверждение полимеризационноспособных олигомеров / Маслюк А.Ф., Шахнин Д.Б., Березницкий Г.К., Кудинов С.А. // Вопросы химии и хим. техн. – 2003. - № 6. – С. 94-99.
27. Оськина С. Передовая технология УФ-отверждения / Светлана Оськина // Дерево.ги. – 2003. - № 5 – С. 96-98.
28. Бондаренко П.А. Радиационно-химическая сополимеризация олигоалкиленмалеинатов алициклического строения / П.А. Бондаренко, Н.Г. Виденина., С.И. Омельченко // Пласт. массы. – 1982. - № 5. – С. 52-58.
29. Долгопоск Б.А. Окислительно-восстановительные системы, как источники свободных радикалов / Б.А. Долгопоск, Е.И. Тинякова – М.: Наука, 1972. – 329 с.

30. Грищук Л.Ю. Метакрилові мономери з різноактивними подвійними зв'язками для фоторезистних технологій: автореф. дис. на здобуття канд. хім. наук: 02.00.06 «Хімія високомолекулярних сполук» / Л.Ю. Грищук / Київ. нац. ун-т ім. Т.Шевченка. — К., 2003. — 19 с.: рис. — укр.
31. Минько С.С. Привитая полимеризация на поверхности твердого тела, инициированная при каталитическом распаде полимерного гидропероксида / С.С. Минько, А.А. Сидоренко, С.А. Воронов // Высокомол. соедин. Сер. Б. — 1995. — Т. 37, № 8. — С. 1403-1408.
32. Анисимов Ю.Н. Инициирование низкотемпературной бинарной полимеризации виниловых мономеров с использованием окислительно-восстановительной системы / Ю.Н. Анисимов, О.Б. Грехова, В.Ю. Анисимов // Журн. прикл. хим. — 2000. — Т. 73, вып. 2. — С. 178-185.
33. Сивергин Ю.М. Перекиси и гидроперекиси как инициаторы полимеризации мономеров / Ю.М. Сивергин, С.М. Киреева, Н.Н. Гришина // Пласт. массы. — 2002. — № 5. — С. 27-33.
34. Винил-бета дикетонаты кобальта — полифункциональные компоненты радикальной полимеризации / Шевченко О.В., Волошановский И.С., Бербат Т.И., Захария А.Н. // Вопросы химии и хим. техн. — 2003. — № 6. — С. 111-115.
35. Анисимов Ю.А. Микроструктура и свойства бинарных сополимеров, полученных с использованием дикетонатов переходных металлов как инициаторов / Ю.А. Анисимов // Журн. прикл. химии. — 1996. — Т. 68, вып. 8. — С. 1356-1360.
36. Шевченко О.В. Ініціювання полімеризації вінілових мономерів ненасиченими β -дикетонатами Co(II), Ni(II), Cu(II): автореф. дис. на здобуття канд. хім. наук: 02.00.06 «Хімія високомолекулярних сполук» / Київський національний університет ім. Тараса

Шевченка. – К., 2001. – 19 с.

37. Низельский Ю.Н. Каталитические свойства β -дикетонатов металлов / Ю.Н. Низельский. – Киев: Наук. думка, 1983. – 127с.

38. Синтез, будова і радикальна полімеризація β -дикетонатних комплексів металів з ненасиченими замісниками / Мазуренко Є., Бережницька О., Зуб В., Савченко І. [та ін.] // Композиц. полім. матер. – 2001. – Т. 23, № 1. – С. 3-8.

39. Ингуменов И.К. Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов / И.К. Ингуменов, Ю.В. Чумаченко, С.В. Зеленков / Под ред. В.И. Спицына. – М.: Наука, 1982. – 264 с.

40. Дягилева Л.М. Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов / Л.М. Дягилева, Е.И. Цыганова / Под ред. В.И. Спицына. – М.: Наука, 1985. – 271 с.

41. Исследования по химии координационных соединений и физико-химическим методам анализа / Батыр Д.Г., Марченко Г.Н., Мицул Н.С. [и др.] – Кишнев: Изд-во АН МССР, 1963 – С. 19-23.

42. Корнеев Н.Н. Комплексные металлорганические катализаторы / Н.Н. Корнеев, А.Ф. Попов., Б.А. Кренцель – Л.: Химия, 1969. – 208 с.

43. Joshi K.C. Metal chelates of fluorinated 1, 3 – diketones and related compounds / Joshi K.C., Pathak V.N. // Coord. Chem. Rev. – 1977. – Vol. 22, № 2. – P. 37-122.

44. Graddon D.P. Divalent transition metal β -ketoenolate complex as Lewis acids // Coord. Chem. Rev. – 1969. – Vol. 4, № 1. – P. 1-28.

45. Strockelmann G., Kettrup A., Specter H. Eine einfache Methode zur Darstellung von Acetylacetonaten // Angew. – 1966. – Vol. 79, № 11. – 530 s.

46. Nicholas L. F., Wolker W. R. Copper (II) Complexes containing mixed β -diketone chelates // Austral. Chem. J. – 1970. Vol. 23, № 6. – P. 1135-1141.
47. Борисов А.П. Механосинтез ацетилацетонатов $3d$ -металлов / А.П. Борисов, Л.А. Петрова, В.Д. Махаев // Журн. общ. химии. – 1992. - Т. 62, вып. 1. – С. 15-16.
48. Широкий В.Л. Электрохимический синтез бета-дикетонатов меди (II) / В.Л. Широкий, И.И. Винокуров, Н.Н. Костюк // Журн. общ. химии. – 1994. - Т. 64, № 9. – С. 1432-1434.
49. Широкий В.Л. Электрохимический синтез бета-дикетонатов хрома (III) / В.Л. Широкий, И.И. Винокуров, Л.Г. Седова // Журн. общ. химии. – 2000. - Т. 70, № 4. – С. 597-161.
50. Механохимический синтез в неорганической химии:[сборник научных трудов / под ред .Авакумова Е.Г.]. – Новосибирск: Наука, 1991. – 259 с.
51. Твердофазный синтез ацетилацетоната железа (III) при механической активации : // Тезисы докладов. Ч.1 IV Всесоюзная конференция по металлоорганической химии. – Казань, Россия. – 1988. – С. 20.
52. Твердофазный синтез ацетилацетоната железа (III) при механической активации / Петрова Л.А., Борисов А.П., Алешин В.В., Махаев В.Д. // Журн. неорг. химии. – 2000. - Т. 45, № 3. – С. 390-394.
53. Вовна В.И. Фотоэлектронные спектры γ -замещенных ацетилацетонатов металлов / В.И. Вовна, А.И. Чередниченко, А.Ю. Устинов // β -Дикетонаты металлов. Сб. научн. трудов в 2-х т. Т. 1. – Владивосток: Изд-во ДВГУ, 1990. – С. 165-177.
54. Устинов А.Ю. Фотоэлектронные спектры трисформил-ацетонатов железа и кобальта /А.Ю. Устинов // Журн. физ. химии. – 1995. - Т. 69, № 10. – С. 1894-1895.

55. Вовна В.И. Фотоэлектронные спектры и электронная структура β -дикетонатов p и d –элементов / В.И. Вовна, А.И. Чередниченко, А.Ю. Устинов // β -Дикетонаты металлов. Сб. научн. трудов в 2-х т. Т. 1. – Владивосток: Изд-во ДВГУ, 1990. – С. 7-15.
56. Щека О.Л. Электронное строение ацетилацетоната кобальта (III) и его галогензамещенных по данным рентгеновской эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии / О.Л. Щека, А.Ю. Устинов, В.Д. Юматов // Журн. физ. химии. – 1993. - Т. 67, № 7. – С. 1409-1412.
57. Устинов А. Ю. Фотоэлектронные спектры и электронное строение трис-ацетилацетонатов $3d$ -металлов / А. Ю. Устинов // Журн. физ. химии. – 1995. - Т. 69, № 7. – С. 1268-1273.
58. Von Hoene J., Charles R. G. Mass spectrometric studies of metal acetylacetonates // J. Phys. Chem. – 1958. - Vol. 62. – P. 1098-1102.
59. Батыр Д.Г. Исследование процессов термического разложения β -дикетонатов некоторых переходных металлов / Д.Г. Батыр, Г.Н. Марченко, Х.Ш. Харитон // Исследования по химии координационных соединений и физико-химическим методам анализа. – Кишинев: РИО МолдССР, 1969. – С. 24-37.
60. Fackler J.P. Spectra of metal β -ketoenolates: The electronic spectrum of monomeric Ni (II) acetylacetonate and the Infrared spectra of matrix acetylacetonates of Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) / Fackler J.P., Mittleman M.L., Weigold H. // J. Inorg. Chem. – 1966. – № 7. – P. 361-369.
61. Коттон Ф. Современная неорганическая химия / Коттон Ф., Уилкинсон Дж. – М.: Наука, 1969. – 228 с.
62. Замараев К.И. Особенности строения и каталитические свойства комплексов переходных металлов // Кинетика и катализ. - 1980. - Т. 21, вып. 1. – С. 36-52.

63. Calvin M. Stability of chelate compounds / Calvin M., Wilson R.W. // J. Amer. Chem. Soc. – 1975, № 11. – P. 2003-2009.
64. Sasani S., Itagaki J. Mass spectrometric studies of metal acetylacetonates // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1967, № 4. – P. 76-80.
65. Масс-спектроскопическое исследование перегретых паров бета-дикетонатов металлов III группы / [Гиричев Г.В., Белова Н.В., Шлыков С.А. и др] // Журн. неорг. химии. – 2003. – Т. 48, № 4 – С. 639-643.
66. Термическая устойчивость ацетилацетонатов некоторых переходных элементов / Гуревич М.З., Сас Т. М., Лебедева Н.Е., Зеленцов В.В. // Журн. неорг. химии. – 1972. – Т. 17, № 4. – С. 1073-1077.
67. Бемфорд К. Металлоорганические производные переходных металлов как инициаторы свободнорадикальной полимеризации / К. Бемфорд. // Реакционная способность, механизм реакций и структура в химии полимеров. – М: Мир, 1977. – С. 114-135.
68. Бухтиаров В.К. Фотохимические превращения в спиртовых растворах триацетилацетоната марганца /В.К. Бухтиаров, З. А. Ткаченко, Е.Е. Крисс // Журн. неорг. химии. – 1981. - Т.26, вып. 10. – С. 2740-2747
69. Цыганова Е.И. Реакционная способность дикетонатов металлов в реакциях термораспада /Е.И. Цыганова, Л.М. Дягилева // Успехи химии. – 1996. - Вып 65, № 4. – С.334-349.
70. Arnett E.M. Destructive Autoxidation of metal chelates III. Effects of additives on the reaction metal acetylacetonates as radical sources // J. Amer. Chem. Soc. – 1962. - Vol. 84, № 20. – P. 3821-3824.
71. Анисимов Ю.Н. Изучение радикалообразования при разложении ацетилацетоната марганца с активатором в среде виниловых мономеров /Ю.Н. Анисимов, Г. Чоудхури // Журн.общ. химии. – 1984. - Т. 54, № 7. – С. 1460-1464.

72. Анисимов Ю.Н. Изучение кинетики бинарной сополимеризации виниловых мономеров, инициированной триацетилацетонатом марганца и состава полимеров /Ю.Н. Анисимов, И.З. Сухова // Укр. хим. журн. – 1989. - Т. 55, № 8. – С.869-872.
73. Bamford C.H. Photo-initiation of polymerization by manganese (III) chelates // J. Chem. Soc., Faraday Trans. Pt I. – 1972, № 7. – P. 1243-1257.
74. Гафиатуллина Л.Р. Синтез катионных β -дикарбонильных хелатов кремния и исследование их фотоиницирующих свойств в катионной полимеризации эпоксидов /Л.Р. Гафиатуллина, В.Д. Сурков, М.С. Федосеев // Физикохимия полимерных смесей. Свердловск: У.О.АН СССР. – 1986. – С. 9-13.
75. Ингибирование процесса окисления эпоксидных полимеров смесями ионола с ацетилацетонатами металлов II и VIII групп / Крюк Т.В., Михальчук В.М., Волнянская Р.И., [та ін.] // Укр. хим. журн. – 2002. - Т. 68, № 5. – С. 58-62.
76. Фото- и радиационно-химические свойства ацетилацетонатов марганца (III) и структурирование полимерных композиций / В.К. Бухтиаров, Е.Е. Крисс, З.А. Ткаченко. [та ін.] - Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов. – М.: Наука, 1985. – С. 101-110.
77. UV-induced cross-linking of polyvinylmethoxymetacrylamide films containing transition metal- β diketonates / Lipatov Yu.S., Kozak N.V., Nizelskii Yu.N., Kravchuk V.A., Kukura Yu.A. // Mendeleev Communication. – 1996. – № 4. – P.148-150.
78. Зшивання полівінілметоксиметакриламід у присутності β -дикетонатів металів / Нізельський Ю.М., Кукура Ю.А., Козак Н.В. [та ін.] // Доповіді НАН України. – 1999. - № 9. – С.142-146.
79. Зависимость β -дикетонатов от строения металла и природы

реакционной способности винил-лиганда в радикальной полимеризации / О.В. Шевченко, Е.В. Буренкова, Т.И. Бербат [та ін.] // Вопросы хим. и хим.технологии. - 2007.-№ 1. - С.89-92.

80. β -Дикетоны и их металлокомплексы в реакциях ингибирования радикальных процессов / [Волошановский И.С., Шевченко О.В., Буренкова К.В. и др], // In Polymers of special applications.- Radom. - 2007. - S.71-75.

81. Анисимов Ю.Н. Влияние активаторов на полимеризацию виниловых мономеров, инициированную дикетонатами переходных металлов / Ю.Н. Анисимов, Г.А. Бреян // Укр. хим. журн. – 1989. – Т. 55, № 3. – С. 319-323.

82. Анисимов Ю.Н. Кинетика активированной бинарной сополимеризации виниловых мономеров, инициированной дикетонатами переходных металлов / Ю.Н. Анисимов, Т.В. Кравцова, Хасан Т. Мохаммед // Укр. хим. журн. – 1991. - Т. 57, № 11. – С.1219-1224.

83. β -Дикетонати металів як ініціатори фотоініційованої полімеризації монометакрилатів / Лупіцький Р., Базиляк Л., Гафійчук Г., Медведєвських Ю. // В зб. наук. праць Дев'ятої наукової конференції “Львівські хімічні читання-2003”. – Л.: ЛНУ ім. І. Франка, 2003. – С. Ф3.

84. Волошановський І.С. Металокомплексні ініціатори радикальної полімеризації на основі β -дикетонатів перехідних металів // В зб. наук. праць Дев'ятої наукової конференції “Львівські хімічні читання-2003”. - Л.: ЛНУ ім. І. Франка, 2003. – С. Ф2.

85. Могилевич М.М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования / М.М. Могилевич – Л.: Химия, 1977. – 173 с.

86. Могилевич М.М. Ингибирование кислородом полимеризации олигоэфиракрилатов / М.М. Могилевич, И.В. Голиков, Г.В.

Королев // Высокомол. соед. Сер. А. – 1975. – Т. 17, № 4. – С. 776-781.

87. Королев Г.В. Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства / Г.В. Королев, М.М. Могилевич, И.В. Голиков – М.: Химия, 1995. – 276 с.

88. Могилевич М.М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений / М.М. Могилевич, Е.М. Плисс – М.: Химия, 1990. – 240 с.

89. Могилевич М.М. О механизме окислительной полимеризации в пленках / М.М. Могилевич, Г.А. Суханов, Г.В. Королев // Высокомол. соед. Сер. А. – 1975. – Т. 17, № 11. – С. 2390-2395.

90. Соломон Д.Г. Химия органических пленкообразователей / Д.Г. Соломон М.: Химия, 1971.- 319 с.

91. Сорокин М.Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ / М.Ф. Сорокин, Л.Г. Шодэ, З.А. Кочнова - М.: Химия, 1981. - 448с.

92. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов / Под ред. М.М. Гольдберга.- М. : Химия, 1978.- 512 с.

93. Лившиц М.Л. Лакокрасочные материалы / М.Л. Лившиц, Б.И. Пшиялковский М.: Химия, 1982.- 360с.

94. Мачтин В.А. Реакции пероксидных радикалов с акриловыми и метакриловыми эфирами многоатомных спиртов / В.А. Мачтин, Е.М. Плисс, Е.Т. Денисов // Изв. АН СССР. Сер. химич.- 1981.- № 4.- С.746-750.

95. Мачтин В.А. Реакции пероксидных радикалов в окисляющихся винильных мономерах и реакционная способность двойной связи: Дис.... канд.хим.наук, ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1984.- 130 с.

96. Зависимость мультидипольного эффекта от активности атакующей частицы в радикальных реакциях присоединения / Мачтин В.А., Соколов А.В., Плисс Е.М., Денисов Е.Т. // Изв. АН СССР. Сер. химич.-1985.-№ 3.- С.543 – 546.
97. Мультидипольный эффект в реакциях полифункциональных пероксирадикалов / Соколов А.В., Никаноров А.А., Плисс Е.М., Денисов Е.Т. // Изв. АН СССР. Сер. химич. - 1985. - № 4.- С.778-781.
98. Соколов А.В. Квантово-химическая модель мультидипольного взаимодействия $\text{HO}_2\cdot$ с $\text{C}=\text{C}$ -связью / А.В. Соколов, Е.М. Плисс, Е.Т. Денисов //Журн. Физ.хим.-1986.- Т.60, № 1.- С.226-228.
99. Салистый С.М. Специфические особенности сополимеризации малеинатов (фумаратов) со стиролом и бутил-метакрилатом в присутствии кислорода / С.М. Салистый, Е.М. Плисс, М.М. Могилевич // Высокомолекулярн.соедин. Сер.А -1985.-Т.27, № 9. - С.1966-1971.
100. Влияние состава многокомпонентных смесей мономеров на характер полимеризационных процессов в присутствии кислорода / Салистый С.М., Бабин Е.П.; Черниг. фил. КПИ - Л., 1988.-6 с.- Рус.- Деп. в ВИНТИ- Москва 29.XI., №8421 - В 88.
101. Салистый С.М. Окислительная сополимеризация винильных мономеров с фумаратами /С.М. Салистый // Высокомолекулярн. соедин.Сер.А -1990.- Т.32, № 8.- С.1606 –1610.
102. Салистый С.М. Влияние природы винильного мономера на ингибирование кислородом полимеризации олигомер-мономерных композиций на основе олигоэфирмалеинатов / Салистый С.М., Могилевич М.М. // Лакокрасочн. матер. и их примен.- 1991.- № 6.- С.11-13.
103. Цепалов В.Ф. Определение скорости образования радикалов при распаде инициатора азобисизобутиронитрила в реакции

окисления углеводов в присутствии ингибитора / В.Ф. Цепалов, Е.И. Коцюба // Изв. АН СССР. Сер. химич.- 1967. - № 6.- С.1220-1222.

104. Влияние микроструктуры реакционной среды на элементарный акт процесса иницирования в среде ди- и олигоэфиракрилатов / Малахов А.И., Сухов В.Д., Королев Г.В. [и др.] // Высокомолекулярн. соедин. Сер.А -1976.- Т.18, № 7.- С.1460-1464.

105. Влияние растворителей на ассоциацию метилметакрилата и олигомера МГФ-9 и эффективность иницирования в этих средах / Смирнов Б.Р., Голиков И.В., Королев Г.В. [и др.] // Высокомолекулярн. соедин. Сер.А - 1977 - Т.18, № 4.- С.785-740.

106. О реакции радикального иницирования в среде моноакрилатов / Малахов А.И., Сухов В.Д., Королев Г.В [и др.] // Высокомолекулярн. соедин.Сер.А - 1976.- Т.13, № 10.- С.2166-2169.

107. Голиков И.В. Изучение комплексообразования стабильного радикала с различными непредельными соединениями / И.В. Голиков, О.П. Яблонский, Р.Б. Свитич // Журн. структур. химии.- 1976. - Т.17, № 3. - С.474-478.

108. Голиков И.В. Регулирование эффективности ингибиторов фенольного типа / И.В. Голиков, М.М. Могилевич // Журн. физич. химии.- 1976.- Т.50, № 6.- С. 1625-1626.

109. Корреляция вращательной подвижности стабильного радикала-зонда и коэффициента упаковки в среде метакрилатов / Голиков М.В., Малахов А.И., Могилевич М.М., Яблонский О.П. // Журн. физич. химии.-1976.-Т.50, № 10.-С.2720.

110. Могилевич М.М. Установка для исследования пленкообразования и старения лакокрасочных покрытий / М.М.

Могилевич, Г.А. Суханов, М.И. Карякина // Лакокрасочн. матер. и их примен.- 1973.- № 2. - С.53-54.

111. Суханов Г.А. Усовершенствованная циркуляционная установка / Г.А. Суханов // Физическая химия. Сб. Научн. трудов. Ярославль: Ярославский политехнический ин-т, 1974. - С.23-24.

112. Цепалов В.Ф. Автоматическая установка для измерения поглощения малых количеств газа / В.Ф. Цепалов // Заводск. лаборатор.- 1964.-Т.30, № 1 -С.111-114.

113. Могилевич М.М. Окисление непредельных соединений в процессе пленкообразования / М.М. Могилевич, Г.А. Суханов // Лакокрасочн. матер. и их примен.- 1975.- № 1.- С.17-18.

114. Могилевич М.М. О механизме окислительной полимеризации в пленках / М.М. Могилевич, Г.А. Суханов, Г.В. Королев // Высокомолекулярн. соедин. Сер.А - 1975.- Т. 17, № 11. - С.2390-2395.

115. Могилевич М.М. Кинетические особенности процессов окислительной полимеризации олигоэфиракрилатов / М.М. Могилевич, Г.А. Суханов, Г.В. Королев // Высокомолекулярн. соедин. Сер.А - 1975.-Т. 17, №11.- С.2487-2491.

116. Салистый С.М. Иницирование свободнорадикальных реакций первичными продуктами окисления аллиловых эфиров / С.М. Салистый, Л.М. Миронович // Журн. прикладн. хим.- 1992.- Т.65, № 2.- С.406-408.

117. Салистый С.М. О трехмерной окислительной полимеризации аллиловых эфиров / С.М. Салистый, Л.М. Миронович // Высокомолекулярн. соедин. Сер.Б -1994.- Т. 36, № 12.- С.2092-2095.

118. Суханов Г.А. Иницирование окислительной полимеризации олигоэфиракрилатов гидроперекисями и продуктами окисления в присутствии нафтената кобальта / Г.А. Суханов, Б.В. Смирнов,

- М.М. Могилевич // Высокомолекулярн. соедин. Сер.А - 1976.- Т. 18, № 10.- С.2177-2184.
119. Долгопоск Б.А. Окислительно-восстановительные системы, как источники свободных радикалов / Б.А. Долгопоск, Е.И. Тинякова. -М.: Наука, 1972. - 239 с.
120. Ініційована системою пероксид бензоїлу - сіль четвертинного амонію полімеризація метилметакрилату / Туровський М.А., Целінський С.Ю., Опейда Й.О. [та ін.] // Україн.хім.журн. - 1995.- Т.61, № 5.- С.67.
121. Иржак В.И. Межмолекулярное взаимодействие в полимерах и модель физической сетки / В.И. Иржак, Г.В. Королев, М.Е. Соловьев // Усп. хим.-1997.-Т.66, № 2. - С.179-200.
122. Корреляция выхода золя и глубины превращения в процессе радикальноинициированной трехмерной полимеризации / Березин М.П., Лагунов В.М., Бакова Г.М., Королев Г.В. // Высокомолекулярн. соедин. Сер.А - 1981.-Т. 23, № 2. - С.422-427.
123. Исследование полимеров диметакрилата триэтиленгликоля методом спинзонда / Лагунов В.М., Березин М.П., Голиков И.В., Королев Г.В. // Высокомолекулярн. соедин. Сер.А - 1981. - Т. 23, № 12. - С.2747-2751.
124. Охрименко И.С. Химия и технология пленкообразующих веществ / И.С. Охрименко, Верхованцев В.В. - Л.: Химия, 1978.- 392 с.
125. Гольдберг М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий / Гольдберг М.М. -М.: Химия, 1972.-343 с.
126. Пейн Г.Ф. Технология органических покрытий / Пейн Г.Ф. Т.1.- Л.: Госхимиздат, 1959.-758 с.
127. Седов Л.Н. Ненасыщенные полиэферы / Седов Л.Н., Михайлова З.В. - М.: Химия, 1977.-232с.

128. Заявка 1-252612 Япония, МКИ4 СО8F299/00. Композиции / Кагая К., Хаяма Й. (Япония); Дайниппон инки кагаку кога к.к - № 63-108966; заявл.6.05.88; опубл. 9.10.89.
129. Заявка 1-252614 Япония, МКИ МКИ4 СО8F299/04. Смешанные композиции / Кагая К., Хаяма Й. (Япония); Дайниппон инки кагаку кога к.к - № 63-115527; заявл.12.05.88; опубл.9.10.89.
130. Заявка 64-90210 Япония, МКИ СО8F299/00. Покрытие с высокой твердостью / Араки С. (Япония); Каяку нури к.к. - № 62-245907; заявл. 1.10.87; опубл.6.04.89.
- 131 Заявка 63-51451 Япония, МКИ СО8F 6/06, СО8F63/52. Ненасыщенные сложные полиэфирные композиции / Ясима Т., Икэда Н., Эндо Р. (Япония); Ниппон юпика к.к.- № 61-195261; заявл.22.02.86 ; опубл. 04.03.88.
132. Заявка 64-5012 Япония, МКИ4 СО8F 218/08, СО8F220/14. Получение смол, предназначенных для изготовления красок / Амоно Т. (Япония); Хитати касэй коге к.к. - № 62-211559; заявл.26.08.87 ; опубл.01.03.89.
133. Заявка 1-201362 Япония, МКИ4 СО8F67/06, СО8К 5/00. Композиция ненасыщенных полиэфиров / Фурусава С., Охори Д., Ивамото К. (Япония); Мицуи тоацу кагаку к.к. - № 63-23867; заявл.05.02.88; опубл.14.08.89.
134. Заявка 63-161004 Япония, МКИ4 СО8F 15/18, СО8F299/00. Форполимеры на основе диаллиловых эфиров ароматических карбоновых кислот / Тамару С., Кубо М. (Япония); Дайкин коге к.к - № 61-314517; заявл.24.12.86; опубл. 4.07.88.
135. Верховланцев В.В. Водные краски на основе синтетических полимеров / Верховланцев В.В. - М.: Химия, 1978. - 152с.

136. Кузьмичев В.И. Водоразбавляемые пленкообразователи и лакокрасочные материалы на их основе / Кузьмичев В.И., Абрамян Р.К., Чагин М.П. - М.: Химия, 1986.- 152с.
137. Юхновский Г.Л. Синтез пленкообразующих холодного отверждения на основе аллиловых производных мочевиноформальдегидных смол / Г.Л. Юхновский, В.И. Семова // Лакокрасочн. матер. и их примен.- 1967.- № 4.- с.20-23.
138. Краснобаева В.С. Исследование окислительной полимеризации аллиловых эфиров: дис. канд. техн. наук: 05.17.09 / В.С. Краснобаева. - Иваново, 1975.-138 с.
139. Королев Г.В. Современные тенденции в развитии исследований микрогетерогенного механизма трехмерной радикальной полимеризации / Г.В. Королев // Успехи химии. – 2003. - Т. 72, № 3 – С. 222-244.
140. Братусь А.М. Кінетична модель блочної лінійної фотоініційованої полімеризації до глибоких конверсій: автореф. дис. на здобуття нак. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.06 «Хімія високомолекулярних сполук» / А.М. Братусь / Нац. ун-т "Львів. політехніка". — Л., 2003. — 18 с.: рис., табл. — укр.
141. Рощупкин В.П. Трехмерная радикальная полимеризация диметакрилатов, контролируемая катализатором передачи цепи / В.П. Рощупкин, М.Л. Бубнова, Е.О. Перепелицин // Высокомол. соед. Сер. А. – 2004. – Т. 46, № 1. – С. 5-14.
142. Трехмерная радикальная сополимеризация метилметакрилата с аллилметакрилатом в присутствии ароматического полиимида / Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А // Высокомол. соед. Сер. А. – 2004. – Т. 46, № 7. – С. 1125-1133.
143. Рощупкин В.П. ИК-спектроскопический метод исследования конверсии двойных связей в процессах радикальной

- сополимеризации олигодиметакрилатов со стиролом / Рощупкин В.П., Кочнева И.С. // Пласт. массы. – 2002. - № 3. – С. 35-39.
144. Фотохимические свойства олигомерных эфиров 2,5 бензофенондикарбоновой кислоты / Скороходов С.С., Боголюбова С.С., Климова Н.В., Рудая Л.И. // Журн. прикл. хим. – 2000. - Т. 73, вып 2. – С. 268-272.
145. Смит. А. Прикладная ИК – спектроскопия / А.Смит. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
146. Ананьев В.А. Современные спектральные методы анализа материалов / В.А. Ананьев, С.И. Баннов, В.А. Властин. - Кемерово: Кемеровский госун-т, 2000. – 80 с.
147. Lechner H.D. Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Pheysiker, Material wissenschaft-ler und Verfahren stechniker.: Birkhä user. – 2003. - XVI. – 532 p.
148. Decker Ch. Real-time monitoring of high-speed photopolymerizations by infrared spectroscopy // J. Amer. Chem. Soc – 2003. – Vol 88, №1 – P. 215-216.
149. Радикальная сополимеризация стиролхромтрикарбонила с метил-метакрилатом / Артемов А.Н., Ильичев И.С., Сазонова Е.В., Гришин Д.Ф. // Химия и хим. технология. – 1999. – Т. 42, вып. 3. – С. 231-238.
150. Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate and light intensity / Lecamp L., Youssef B., Bunel C., Lebaudy P. // Polymer: The international Journal for the Science and Technology of Polymers. – 1997. - Vol. 38. – P. 6088-6096.
151. Кожевников Н.В. Эмульсионная полимеризация метилметакрилата и его сополимеризация с гидрофильными мономерами / Кожевников Н.В., Терехина Н.В., Гольдфрейн М.Д. // Химия и хим. технология. – 1998. – Т. 41, вып. 4. – С. 1122-1125.

152. Medvedenskikh Kinetics of the Three-Dimensional Photopolymerization / Medvedenskikh Yu. G., Zahladko E.A., Turovski A.A. // Intern. J. Polymeric Mater. – 1998. – V. 42. – P. 1-12.
153. Тарутина Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л.И. Тарутина, Ф. О.Позднякова. - Л.: Химия, 1986. – 248 с.
154. Методы анализа акрилатов и метакрилатов. – М.: Химия, 1972. – С. 169-208.
155. Исследование степени сшивки эпоксиакрилатных полимеров, полученных фотополимеризацией / Гатиятуллина Г.В., Батталов Э.М., Прочухан Ю.А., Муслухов Р.Р. // Журнал прикл. хим. – 2003. - Т. 76, вып 3. – С. 463-466.
156. Радикальная полимеризация производного винилового эфира моноэтаноламина и хлоранила / Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шионбекова С.А., Никитин А.И. // Журнал прикл. хим. – 2004. - Т. 77, вып 8. – С. 1383-1390.
157. Карякина М.И. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий /М.И. Карякина. - М.: Химия, 1988. – 335 с.
158. Салистый С.М. Полимеризация дивинил(бис-о-фталат)триэтиленгликоля / С.М. Салистый, Л.М. Миронович, Е.Д. Иващенко // Журн. прикл. хим. – 1999. - Т. 72, вып. 6. – С. 1094-1096.
159. Иващенко О.Д. Окиснювальна полімеризація композицій вінілових олігомерів і алілового етеру. автореф. дис. на здобуття нар. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.06 «Хімія високомолекулярних сполук» / Полтавський кооперативний інститут. – Полтава, 1998. – 16 с.
160. Мошьер Р. Газовая хроматография хелатов / Мошьер Р., Сиверс Р. - М.: Мир, 1967. – 175 с.

161. Качан А.А., Замотаев Г.В. Фотохимическое модифицирование полиолефинов / А.А. Качан, Г.В. Замотаев. – К.: Наукова думка, 1990. – 290 с.
162. Kyoji K. Photopolymerization sensitized by metal acetylacetonates // *Macromol. Chem.* – 1973. – № 167. – P. 129-137.
163. Беллами А. Новые данные по ИК - спектроскопии сложных молекул / А. Беллами. – М.: Мир, 1971. – 318 с.
164. Карякина М.И. Лабораторный практикум по техническому анализу и контролю производства лакокрасочных материалов / М.И. Карякина. – М.: Химия, 1989. – 208 с.
165. Гладышев Г.Л. Радикальная полимеризация при глубоких стадиях превращений / Г.Л. Гладышев, В.А. Попов. – М.: Наука, 1974. – 346 с.
166. Верес Э.Я. Централизованное изготовление зубных протезов с использованием новых и усовершенствованных технологий / Э.Я. Верес, В.А. Нагурный. – Житомир, 1992. – 195 с.
167. Макаров К.А. Сополимеры в стоматологии / К.А. Макаров, М.З. Штейнгард. – М.: Медицина, 1992. – 247 с.