

УДК 541.64:547.538.141

І. М. Кириченко, П. О. Іванченко, В. С. Головачов, Ю. К. Епімахов
Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова
(кафедра загальної хімії та полімерів)

ДОСЛІЖЕННЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТІВ МАРГАНЦЮ (II) ТА КОБАЛЬТУ (III) ЯК ІНІЦІАТОРІВ ЕМУЛЬСІЙНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ВІНІЛОВИХ МОНОМЕРІВ

Проведено вивчення кінетичних закономірностей перебігу полімеризації метилметакрилату та стиролу в емульсіях, стабілізованих катіонним (етонієм) та аніонним (додецилсульфатом натрію) ПАР. В якості ініціатора були використані ацетилацетонати кобальту (III) та марганцю (II). Визначено характер впливу концентрації емульгатора, ініціатора та температури на швидкість процесу. Встановлено, що у системі “етоній – ацетилацетонат марганцю (II)” може перебігати з досить високою швидкістю полімеризація стиролу.

Ключові слова: ацетилацетонати, полімеризація, емульсія, ініціатор.

Відомо, що триацетилацетонат марганцю (II) може виступати як ефективний ініціатор полімеризації стиролу та метилметакрилату в емульсіях, стабілізованих аніонними [1], неіонними [2] та катіонними [3] ПАР. Вивчення особливостей полімеризації в цих системах показало, що природа емульгатора, яка визначає топохімію процесу, значною мірою впливає на кінетику перебігу полімеризації.

Отримані результати дозволили дійти висновку, що процес зародження та зростання полімерних молекул зосереджений у зоні адсорбційних шарів.

Видавалось перспективним розширити коло ацетилацетонатів перехідних металів, які б могли бути використані як ініціатори процесу емульсійної полімеризації стиролу та метилметакрилату.

Експериментальна частина.

Матеріали і методи дослідження

Очищення стиролу і метилметакрилату (далі — ММА) проводилось згідно з стандартними методиками [4]. Діацетилацетонат марганцю (II) (далі — ДАК) було отримано зневоджуванням $Mn(C_5H_7O_2)_2$ марки “Ч” у роторному випарнику при 343 К та подальшою перекристалізацією з метанольного розчину. У проведених дослідженнях були використані катіонний ПАР – етоній та аніонний – додецилсульфат натрію (ДСН). Співвідношення фаз мономер: вода у всіх експериментах дорівнювало 1: 9. Вивчення кінетики полімеризації проводилось дилатометричним методом. Розрахунок швидкості полімеризаційного процесу здійснювався на підставі кінетичних кривих $S = f(t)$ [3], а визначення порядку реакції полімеризації за емульгатором та ініціатором проводилось на підставі побудови логарифмічних анаморфоз $\ln V = f(\ln C)$.

Аналіз результатів дослідження

Отримані експериментальні дані показують, що полімеризація ММА в емульсіях, стабілізованих використаними ПАР, дозволяє досягати високих ступенів перетворення мономеру в полімер в присутності як ДАК, так і триацетилацетонату кобальта (III) (далі – ТАК). Як свідчать дані, наведені в табл. 1, швидкість полімеризації, ініційованої цими ацетилацетонатами, досягає величин, близьких до швидкості емульсійної полімеризації ММА, що перебігає в присутності триацетилацетонату марганцю (III) [3]. Відзначимо також, що полімеризація характеризується більшою швидкістю в присутності ДАМ незалежно від природи використаного емульгатора. В той же час, при застосуванні того ж самого ініціатора в однакових умовах полімеризація перебігає з більшою швидкістю в емульсіях, стабілізованих етонієм (Табл. 1).

Таблиця 1

Швидкість полімеризації ММА в присутності ТАК і ДАМ
($T = 333 \text{ K}$, $C_{\text{ин}} = 0,01 \text{ моль/л}$)

Емульгатор	Ініціатор	$C_{\text{ин}}$, моль/л	$V_{\text{п}} * 10^3 \text{ моль/л* хв}$
ДСН	ТАК	0,01	3,2
		0,02	4,2
		0,05	6,4
Етоній	ТАК	0,01	4,7
		0,02	6,3
		0,05	16,0
ДСН	ДАМ	0,01	5,3
		0,02	8,1
		0,05	12,0
Етоній	ДАМ	0,01	6,4
		0,02	10,0
		0,05	19,1

Дослідження впливу концентрації емульгатора на швидкість полімеризації ММА проводилось при сталій концентрації ініціатора в системі, що дорівнювала 0,01 моль/л, та при температури 333 К. Отримані дані наведені в табл. 2. Вони свідчать про те, що зростання концентрації емульгатора в інтервалі 0,0025 – 0,01 моль/л супроводжується зростанням швидкості процесу для всіх використаних ініціаторів та емульгаторів (табл. 2).

Дослідження впливу температури перебігу полімеризаційного процесу на його швидкість проводилось при еквімолекулярних концентраціях ініціатора та емульгатора, що дорівнювали 0,01 моль/л. Таблиця 3 містить результати цього дослідження (табл. 3.). Наведені дані підтверджують зроблений нами раніше висновок про те, що при однаковій температурі швидкість полімеризації, що перебігає в емульсіях, стабілізованих етонієм, завжди вище. В той же час, з цих даних випливає, що при однакових умовах реалізації полімеризаційного процесу його

Таблиця 2

Вплив концентрації емульгатора на швидкість емульсійної полімеризації ММА

Ініціатор	Емульгатор	Сем., моль/л	$V_p \cdot 10^3$ моль/л* хв
ТАК	ДСН	0,0025	1,4
		0,005	1,7
		0,01	3,2
	Етоній	0,0025	2,5
		0,005	3,6
		0,01	4,7
ДАМ	ДСН	0,0025	1,4
		0,005	2,0
		0,01	5,3
	Етоній	0,0025	2,9
		0,005	4,6
		0,01	6,4

Таблиця 3

Вплив температури на швидкість емульсійної полімеризації ММА

Емульгатор	Ініціатор	Т, К	$V_p \cdot 10^3$ моль/л* хв
ДСН	ТАК	313	1,0
		323	1,2
		333	3,2
	ДАМ	313	2,5
		323	4,6
		333	6,8
Етоній	ТАК	313	2,8
		323	5,4
		333	7,3
	ДАМ	313	3,6
		323	12,0
		333	21,0

швидкість вище в разі використання ацетилацетоната марганцю (II) порівняно з використанням ацетилацетонату кобальта (III).

Експериментальні дані, наведені в табл. 1 та 2, дозволили визначити порядок реакції полімеризації за емульгатором та ініціатором, що були використані. В залежності від природи системи “емульгатор — ініціатор” порядок за ініціатором знаходився в межах 0,45 – 0,60, тоді як порядок за емульгатором у всіх випадках дорівнював 0,8. Це свідчить про перебіг полімеризації в зоні адсорбційних шарів та про можливість участі емульгатора у процесі ініціювання.

Спроба використати досліджуємі ацетилацетонати для полімеризації стиролу виявила можливість проведення процесу лише в присутності ДАМ та етонію, а наведені в табл. 4 результати свідчать про його перебіг з досить великою швидкістю при температурах 20 – 60 °С (табл. 4).

Таблиця 4

Вплив температури на швидкість полімеризації стиролу в емульсії, стабілізованій етонієм, в присутності ДАМ
($C_{\text{ДАМ}} = 0,05$ моль/л, $C_{\text{ет}} = 0,01$ моль/л)

T, K	293	303	313	323	333
$V_p \cdot 10^3$, моль/л* хв	0,8	2,2	3,2	4,9	6,1

Висновки

Таким чином, проведені дослідження показали можливість використання ацетилацетонатів кобальта (III) та марганцю (II) в якості ефективних ініціаторів полімеризації метилметакрилату в емульсіях, стабілізованих катіонними або аніонними ПАВ.

Визначено, що система “етоній — ДАМ” може бути використана для проведення емульсійної полімеризації стиролу при відносно низькій температурі перебігу процесу.

Література

1. Al“sadiк Al“musrati, I. N. Kirichenko, and P. A. Ivanchenko, Polymerization of Methyl Metacrylate Initiated by Manganese tris (3-acetylacetonate) in Emulsions Stabilized with Anionic Surfactants // Polymer Science. – 1994. Ser. B. – Vol. 36, №8, P. 1158 – 1160.
2. Al“sadiк Al“musrati, I. N. Kirichenko, and P. A. Ivanchenko, Styrene and Methyl Metacrylate Polymerization Initiated by Manganese (III) tris (acetylacetonate) in Tween – Stabilized Emulsions / / Polymer Science. – Ser. B. – Vol. 37, №5, P. 213 — 216.
3. Кириченко І. М., Іванченко П. О., Епімахов Ю. К. Особливості полімеризації метилметакрилату в емульсіях, стабілізованих катіонними ПАВ, в присутності триацетилацетонату марганцю // Вісник Одеського Державного університету. – 1998. — № 2, С. 27 – 30.
4. Анисимов Ю. Н., Галибей В. И., Иванченко П. А. и др. Процессы полимеризации и физико – химические методы исследования — К., 1987. – 159 с.

И. Н. Кириченко, П. А. Иванченко, В. С. Головачев, Ю. К. Эпи́махов
Кафедра общей химии и полимеров

ИССЛЕДОВАНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МАРГАНЦА (II) И КОБАЛЬТА (III) КАК ИНИЦИАТОРОВ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Резюме

Изучена кинетика полимеризации метилметакрилата, инициированная ацетилацетонатом марганца (II) и кобальта (III) в эмульсиях, стабилизированных ПАВ различной природы в интервале температур 313—333 К. Сделан вывод относительно возможности проведения эмульсионной полимеризации стиролу в системе “этоний – ацетилацетонат марганца (II)” и изучены кинетические особенности этого процесса.

**I. N. Kirichenko, P. A. Ivanchenko, B. C. Golovachov, and U. K. Epimachov
STUDY OF MANGANESE (II) AND COBALTE (III) ACETYLACETONATES
AS INITIATORS OF POLYMERIZATION OF UNSATURATED
HYDROCARBONS IN EMULSIONS**

Summary

The kinetics of methyl metacrylate polymerization initiated by manganese (II) and cobalte (III) acetylacetonates in emulsions stabilized by sodium dodecylsulfate or etoniy was studied in the range of 293 – 333 K.

Conclusions were made concerning the topochemical characterizations of emulsion polymerization.

Possibility of the polymerization of styrene initiated by manganese (II) – acetylacetonate in emulsions was shown.

Key words: acetylacetonates, polymerization, emulsion, initiator