

УДК 541.49+541.64:547-312:547-39

О. О. Кіосе, С. М. СавінОдеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
кафедра прикладної хімії та хімічної освіти, вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна**ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ
МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІГЛІКОЛЬМАЛЕЇНАТФТАЛАТІВ
В ПРИСУТНОСТІ ДИАЦЕТИЛАЦЕТОНАТУ КОБАЛЬТА**

Досліджені в якості активаторів радикальної кополімеризації ненасичених поліестерних смол з метилметакрилатом ацетилацетонати ряду металів перехідної валентності. Запропоновано спосіб попередньої обробки розчину активатора в мономері, який підвищує його ефективність в процесі окисно-відновної радикальної кополімеризації. Показано вплив як природи активатора, так і модифікатора поліестерних смол на ефективну початкову швидкість і температурний коефіцієнт реакції кополімеризації. Запропоновано ініціюючі системи для практичного застосування при проведенні кополімеризації ненасичених поліестерів з вініловими мономерами в неізотермічному режимі з найменшим ризиком перегріву.

Ключові слова: кополімеризація, поліконденсація, ацетилацетонати, аміни.

На сьогоднішній день найбільш динамічно розвинутою галуззю в хімії терморективних полімерів є виробництво ненасичених поліестерних смол (НПС). Відносно низька собівартість і високі експлуатаційні характеристики в відтвердженому стані їх кополімерів дозволяють з кожним роком знаходити нові способи застосування таких систем, розробляти нові технології, від витратних матеріалів для 3D-друку до заливальних компаундів дорожнього покриття [1]. Найбільш поширеною серед НПС є олігомерна система, що представляє собою розчин поліглікольмалеїнатфталату (ПГМФ) в вініловому мономері (стиролі, метилметакрилаті (ММА) та ін.). Відтвердження проводиться кополімеризацією компонентів з добавкою органічних пероксидів і активаторів радикально-ланцюгової полімеризації (РЛП) [2]. Активатори дозволяють проводити процес з більшою швидкістю і при відносно низькій температурі (20-40°C), що важливо при формуванні великогабаритних виробів. Зазвичай, в якості активаторів застосовують жирні солі або комплекси d-металів. Найбільш ефективними активаторами є сполуки Co (II), Mn (III) і Fe (III) [3]. Введення відповідних іонів d-металів безпосередньо в молекулу м-ПГМФ може бути більш ефективним методом активації, ніж добавка низькомолекулярних продуктів, так як відсутність залишків розчинника і жирної солі передбачає чистоту полімерного продукту, кращу молекулярну структуру, а, отже, і фізико-механічні характеристики [4]. Згідно з численними літературними даними, найбільш активним з активаторів, які виробляються у промисловості, є диацетилацетонат кобальту двохводний (ДАК). Однак, його розчинність в мономері незначна (менш ніж 0,5 %) і тому на практиці можливо домогтися більшого ефекту, застосовуючи менш активні, але краще розчинні сполуки, наприклад, триацетилацетонат феруму (ТАФ), триацетилацетонат мангану [3]. У даній роботі була прийнята спроба підвищити вміст активного кобальту (II) в системі шляхом її додаткової обробки і дати оцін-

ку впливу підвищеної концентрації активатора ДАК на кінетичні характеристики процесів кополімеризації НПС з ММА.

Таким чином, метою даної роботи було знайти спосіб істотно підвищити вміст кобальту (II) в розчині ММА шляхом його додаткової обробки, визначити вплив активуючої добавки на кінетичні характеристики кополімеризації НПС різних типів з ММА і запропонувати найбільш ефективну і безпечну систему для практичного застосування.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

ПГМФ отримували поліконденсацією (ПК) малеїнового (МА) і фталевого (ФА) ангідридів з етиленгліколем (ЕГ) на масляній бані при 180°C з застосуванням насадки Діна-Старка для видалення води за методикою [4,6]. Для порівняння, був також отриманий поліглікольмалеїнат (ПГМ) і модифіковані ПГМФ. В якості модифікаторів застосовували 1,10-фенантролін [7], дифеніламін і 1,2,3-бензотриазол. ПК проводили до досягнення кислотного числа (КЧ) 50-80 мг КОН/г.

Для кополімеризації готували 50 % розчин ПГМФ в свіжоперегнаному ММА. Кінетику кополімеризації вивчали методом дилатометрії з застосуванням катетометру КМ-6, центрифуги ЦУМ-1 і розбірних дилатометрів за методикою [8]. В'язкість м-ПГМФ визначали за допомогою віскозиметра Хеплера; як еталон застосовували гліцерин. Введення досліджених модифікаторів підвищує в'язкість у 2-3 рази у порівнянні з ПГМФ або ПГМ. Для порівняння, також, провели кополімеризацію з 50 % ММА олігоестеракрилатів триетиленглікольдиметакрилату (ТГМ-3) і біс-ди-(триетиленглікольдиметакрилат)фталату (МГФ-9).

В якості ініціатора застосовували пероксид бензоїлу (ПБ), в якості активаторів – ацетилацетонати кобальту (II) двохводного, феруму (III), купруму (II), хрому (III), нікелю (II) двохводного, цирконію (IV).

Також, було досліджено деякі фізико-механічні характеристики кополімерів: твердість, густину, температуру склування. Густина визначали за допомогою пікнометру, твердість виміряли твердометром, температуру склування визначали за допомогою пенетрометра, швидкість нагріву складала 5°C за хвилину [6].

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Попередня обробка розчину активатора в мономері дозволяє істотно підвищити його концентрацію і збільшити початкову швидкість полімеризації ММА. Як видно з табл.1., найкращі результати спостерігаються за умовою його розчину в гарячому (80 °C) ММА в присутності ацетилацетону і безводного сульфату натрію, що пояснюється найбільшою концентрацією активного іона, що містить Co^{2+} . Таким чином, концентрацію активного кобальту у розчині було підвищено з 0,02 моль/л до 0,33 моль/л. Надалі, для дослідження кінетики кополімеризації НПС з ММА нами було застосовано тільки такий тип попередньої обробки розчину активатора.

Як видно з табл.1, найбільша швидкість полімеризації ММА спостерігається при застосуванні найбільш концентрованих розчинів ДАК. Якщо не піддавати додатковій обробці розчин активатора в мономері, тоді найбільш ефективним є ТАФ, внаслідок його високої розчинності.

Таблиця 1

**Кінетичні характеристики полімеризації MMA
при максимальному вмісті активатора**

Table 1

**Kinetic characteristics of MMA polymerization
at maximum activator content**

Активатор	C _{акт.} , моль/л	W, моль/(л·с)·10 ³			γ
		(40°C)	(50°C)	(60°C)	
Без активатора	-	0,03	0,18	0,32	-
Fe(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	0,07	0,23	0,45	0,92	2
Co(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ ·2H ₂ O	0,02	0,08	0,28	0,59	2,1
***Co(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ ·2H ₂ O	0,25	0,27	0,58	1,28	2,2
**Co(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ ·2H ₂ O	0,28	0,3	0,66	1,45	2,2
*Co(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ ·2H ₂ O	0,33	0,33	0,76	1,61	2,2
Cr(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	0,5	0,06	0,13	0,26	2,1
Cu(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	0,03	0,05	0,11	0,23	2,2
Ni(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ ·2H ₂ O	0,01	0,13	0,2	0,33	1,6
Zr(C ₅ H ₇ O ₂) ₄	0,02	0,13	0,21	0,37	1,7

Примітка: вміст ПБ 0,1 моль/л. В усіх випадках застосовували насичені розчини активаторів.

*Прогрітий до 100 °С з Na₂SO₄ і ацетилацетоном;

**прогрітий до 100 °С з Na₂SO₄ без ацетилацетону;

***прогрітий до 100 °С з CaCl₂.

Порівнюючи активуючу здатність ТАФ і ДАК можна відмітити, що ТАФ по ефективності незначно поступається ДАК, але його концентрація нижче, тому максимальна швидкість полімеризації MMA при використанні ДАК буде в 5 разів вище. Також, було досліджено вплив температури на полімеризацію MMA, при максимальному вмісті ініціатора і активатора одночасно (рисунок).

Як видно з рисунку, присутність активатора не тільки значно збільшує швидкість полімеризації, але і змінює характер кривої. Також, дозволяє проводити процес при відносно низьких температурах, близьких до кімнатної. У подальших дослідженнях, при проведенні реакції кополімеризації, в якості активатора застосовували тільки розчин ДАК після попередньої обробки. При максимальному насиченні розчину ДАК в MMA найбільше значення швидкості складає $1,075 \cdot 10^3$ моль·л⁻¹·с⁻¹, що майже в 6 разів вище для звичайних систем.

Для проведення кополімеризації отриманих НПС з MMA, концентрація ПБ та активатора була в 4 рази менша, ніж у насиченому розчині MMA. Це пов'язано з тим, що для повного розчинення НПС в MMA при 20-40°C потребується 1-2 діб. Тому, дві частки НПС розчинювали в одній частці MMA, а після достатньої витримки і гомогенізації розчину, додавали другу частку MMA з розчиненими ініціатором та активатором. Кінетичні характеристики кополімеризації м-ПГМФ з MMA наведені в табл. 2.

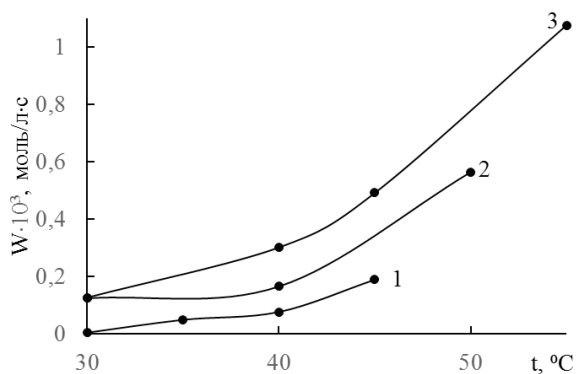


Рисунок. Температурна залежність швидкості полімеризації.
1 – без ДАК, 2 – насичений розчин ДАК без попередньої обробки в ММА,
3 – насичений розчин ДАК з попередньою обробкою. Вміст ПБ = 0,25 моль/л.

Figure. Temperature dependence of the polymerization rate.
1 – without DAK, 2 – striking of DAK without front processing in MMA,
3 – striking the lines of the DAK with the front processing. Content PB = 0.25 mol/l.

Таблиця 2

**Кінетичні характеристики кополімеризації
олігомерних систем, активованих ДАК**

Table 2

**Kinetic characteristics of copolymerization of oligomeric systems
activated by cobalt diacetylacetonate**

Модифікатор	Вміст модифікатора в м-ПГМФ, моль/л	W, моль/(л·с)·10 ³ (40°C)	W, моль/(л·с)·10 ³ (50°C)	W, моль/(л·с)·10 ³ (60°C)	γ
МГФ-9	-	0,06	0,12	0,25	2
*МГФ-9	-	0,11	0,51	2,19	4,3
ТГМ-3	-	0,11	0,2	0,34	1,7
*ТГМ-3	-	0,20	0,25	0,31	1,25
(ПГМ)	-	0,1	0,29	0,9	3
*ПГМ	-	0,12	0,40	1,29	3,2
(ПГМФ)	-	0,08	0,18	0,39	2,2
*ПГМФ	-	0,34	0,46	0,62	1,35
Фенантролін	0,5	0,32	0,48	0,77	1,5
*Фенантролін	0,5	0,42	0,89	1,87	2,1
1,2,3-бензотриазол	1	0,03	0,35	3,38	9,5
Дифеніламін	0,07	0,05	0,26	1,2	4,5

Примітка: * – застосовано ДАК після обробки, 0,08 моль/л.

Як видно з табл. 2, підвищення вмісту ДАК завжди істотно збільшує швидкість кополімеризації і змінює γ реакції, хоча ці зміни не однозначні – для системи ПГМ-ММА добавка ДАК призводить до того, що γ незначно збільшується, а для ПГМФ-ММА – істотно знижується. Найбільш значним фактором є хімічна модифікація ПГМФ. В цьому випадку діапазон зміни γ для вивчених систем становить від 1,35 до 9,5. Для практичного застосування, звичайно ж, найбільш цікаві системи з мінімальним значенням γ . Методом комп'ютерного моделювання [9] неізо-термічного відтвердження для зразків сферичної форми були проведені розрахунки і показано, що максимальний об'єм 50 % розчину НПС у ММА для безпечного формування блоку при 60°C складає 18 см³ у випадку немодифікованого ПГМФ та 65 см³ у випадку застосування в якості активатора ДАК. Це пояснюється саме низьким значенням γ . Безпечною температурою, при якій відсутній ризик руйнування зразка, можна вважати 90°C. Тому, в подальшому було б доцільно здійснити пошук нових модифікаторів ПГМФ.

Фізико-механічні властивості кополімерів суттєво не змінюються від засобу активації кополімеризації. Твердість отриманих зразків складає 10-15 Н·м, температура склування 90-120 °С, густина 1,2-1,22 г/см³.

ВИСНОВКИ

На підставі виконаної роботи можна зробити наступні висновки.

1. Обробка кип'ятінням в присутності надлишку ДАК, безводного сульфату натрію і еквімолярної кількості координованої води ацетилацетону, дозволяє підвищити вміст активатора в ММА з 0,02 до 0,33 моль/л.

2. Найбільша швидкість полімеризації ММА досягається при застосуванні ДАК після кип'ятіння з Na₂SO₄. У тому випадку, якщо розчин активатора готується звичайним способом, найбільш ефективним з вивчених ацетилацетонатів, є ТАФ.

3. При підвищеному вмісті ДАК в системі м-ПГМФ-ММА спостерігається як збільшення початкової швидкості кополімеризації, так і зміна температурного коефіцієнту реакції. Найбільший позитивний ефект ДАК надає системі ПГМФ-ММА, знижуючи γ в 1,6 рази.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кербер М.Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С., Берлин А. А.. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии: учебное пособие СПб. – Профессия, 2008. – 560 с.
2. Седов Л.Н., Михайлова З.В. Ненасыщенные полиэффиры. – М.: Химия, 1977. – 234 с.
3. Низельский Ю.Н. Каталитические свойства β -дикетонатов металлов,-К.: Наукова думка, 1983. – 128 с.
4. Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Савин С.Н., Ложичевская Т.В. Активация процессов получения полигликольmaleинатфталата соединениями титана, олова и германия с гидроксокарбонными кислотами. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. – Т. 15, № 2. – С.5-14. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.2.39901>
5. Савин С.Н., Ложичевская Т.В., Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А., Марцинко Е.А., Стахов А.О. Влияние биметаллических Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) комплексов с гидроксикарбонными (фосфоновой) кислотами на кинетику поликонденсации и свойства полигликольmaleинатфталатов. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т 18, № 2 (46). – С. 57-63. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2\(46\).31370](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2(46).31370)
6. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.

7. Савін С.М., Мазур О.О., Лушако А.В., Чебаненко О.А., Марцинко О.Е., Сейфулліна І.Й., Пірожок О.В. Вплив різнометально-різнолігандних комплексів германію(IV) з лимонною кислотою та фенантроліном на синтез поліглікольмалеїнатфталату та властивості його кополімерів//Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 4 (64). – С. 37-44. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115921](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115921)
8. Савін С.Н. Кинетика полимеризации олигомерных систем с повышенной вязкостью // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, №1 (45). – С. 71-81. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31710](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31710)
9. Савін С.Н. Математическое моделирование процессов тепловыделения при отверждении эпоксидных смол // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 19, № 4. – С. 70-79. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4\(52\).43820](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4(52).43820)

Стаття надійшла до редакції 17.10.2020

О. О. Кюсе, С. Н. Савин

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, кафедра прикладной химии и химического образования, ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТ- ФТАЛАТОВ В ПРИСУТВИИ ДИАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА КОБАЛЬТА

Исследованы в качестве активаторов радикальной сополимеризации ненасыщенных полиэфирных смол с метилметакрилатом ацетилацетонаты ряда металлов переходной валентности. Предложен способ предварительной обработки раствора активатора в мономере, который повышает его эффективность в процессе окислительно-восстановительной радикальной сополимеризации. Показано влияние как природы активатора так и модификатора полиэфирных смол на эффективную начальную скорость и температурный коэффициент реакции сополимеризации. Предложены иницирующие системы для практического применения при проведения сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с виниловыми мономерами в неизотермическом режиме с наименьшим риском перегрева.

Ключевые слова: сополимеризация, поликонденсация, ацетилацетонаты, амины.

O. O. Kiose, S. M. Savin

Odesa I.I. Mechnikov National University, department of applied chemistry and chemical education, Dvoryanska St., 2, Odesa, 65082, Ukraine

STUDY OF THE KINETIC OF COPOLYMERIZATION OF MODIFIED POLYGLYCOLMALEINATPHTHALATES IN THE PRESENCE OF COBALT DIACETYLAACETONATE

Investigated as activators of radical-chain copolymerization of unsaturated polyester resins with methyl methacrylate acetylacetonates: cobalt (II) dihydrate, ferum (III), copper (II), chromium (III), nickel (II) dihydrate, zirconium (IV). Unsaturated polyester resins were obtained by polycondensation of maleic and phthalic anhydrides with ethylene glycol at 180 °C. Benzoyl peroxide was used as an initiator. Copolymerization was studied at temperatures from 30 to 60 °C by dilatometry using special collapsible dilatometers. The ratio of the unsaturated oligomer

in the initial mixture to the monomer methylmethacrylate was 1:1. Determined the initial rate and temperature coefficient of the copolymerization reaction. A method for pretreatment of an activator solution in a monomer is proposed, which increases its efficiency in the process of redox radical copolymerization. After treatment, the content of Co^{2+} ions in the solution increases from 0.02 mol/l to 0.33 mol/l. The effect of both the nature of the activator and the modifier of polyester resins on the effective initial rate and temperature coefficient of the copolymerization reaction is shown. The following were used as modifiers of unsaturated oligoesters: 1,10-phenanthroline, diphenylamine, 1,2,3-benzotriazole. For comparison, methyl methacrylate was copolymerized with oligodiacylates: triethyleneglycoldimethacrylate and bis-di- (triethyleneglycoldimethacrylate)phthalate. The following physical and mechanical characteristics of the obtained copolymers were determined: hardness, density, glass transition temperature. Initiating systems have been proposed for practical use in the copolymerization of unsaturated polyesters with vinyl monomers in a non-isothermal mode with the lowest risk of overheating. Mathematical calculations by the finite element method have been carried out and it has been shown that the use of the proposed methods makes it possible to increase the volume of the reaction mixture by several times in comparison with traditional systems.

Key words: copolymerization, polycondensation, acetylacetonates, amines.

REFERENCES

1. Kerber M.L., Vinogradov V. M., Golovkin G. S., Berlin A. A.. *Polimernye kompozicionnye materialy. Struktura. Svoystva. Tehnologii: uchebnoe posobie* SPb, Professiya, 2008, 560 p. (in Russian)
2. Sedov L.N., Mihajlova Z.V. *Nenasyshennye poliefiry*. Moscow, Himiya, 1977, 234 p. (in Russian)
3. Nizelskij Yu.N. *Kataliticheskie svoystva b-diketonatov metallov*. Kiev, Naukova dumka, 1983, 128 p. (in Russian)
4. Chebanenko E.A., Marcinko E.E., Seifullina I.I., Savin S.N., Lozhichevskaya T.V. *Aktivaciya processov polucheniya poliglikolmaleinatfialata soedineniyami titana, olova i germaniya s gidroksokarbonovymi kislotami*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2010, vol. 15, no 2, pp. 5-14. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.2.39901> (in Russian)
5. Savin S.N., Lozhichevskaya T.V., Seifullina I.I., Chebanenko E.A., Marcinko E.A., Stahov A.O.. *Vliyanie bimetallicheskih Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) kompleksov s gidroksikarbonovymi (fosfonovoj) kislotami na kinetiku polikondensacii i svoystva poliglikolmaleinatfialatov*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 2 (46), pp. 57-63. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2\(46\).31370](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2(46).31370) (in Russian)
6. Grigorev A.P., Fedotova O.Ya. *Laboratornyj praktikum po tehnologii plasticheskikh mass*. Moscow, Vysshaya shkola, 1986, 495 p. (in Russian)
7. Savin S.M., Mazur O.O., Lupashko A.V., Chebanenko O.A., Marcinko O.E., Seifullina I.J., Pirozhok O.V. *Vpliv riznometalno-riznoligandnih kompleksiv germaniyu(IV) z limonnoyu kislotoyu ta fenantrolinom na sintez poliglikolmaleinatfialatu ta vlastivosti jogo kopolimeriv*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 4 (64), pp. 37-44. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115921](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115921) (in Ukrainian)
8. Savin S.N. *Kinetika polimerizacii oligomernih sistem s povyshennoj vyazkostyu*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 1 (45), pp. 71-81. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31710](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31710) (in Russian)
9. Savin S.N. *Matematicheskoe modelirovanie processov teplovydeleniya pri otverzhdenii epoksidnyh smol*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 4, pp. 70-79. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4\(52\).43820](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4(52).43820) (in Russian)