

На правах рукописи

САЗОНОВ АЛЕКСАНДР ПЕТРОВИЧ

**ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТАКРИЛОВОГО
ЭФИРА ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ПРИСУТСТВИИ
РАЗЛИЧНЫХ АКТИВАТОРОВ.**

05.17.06. – Технология и переработка полимеров и композитов.

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва 2001 г.

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева на кафедре химической технологии пластмасс.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Д.Ф.Кутелов.

кандидат химических наук
В.К.Скубин.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
А.Г. Гроздов.
доктор химических наук, профессор
А.Е. Чалых

Ведущая организация: ГНЦ РФ «Всероссийский электротехнический институт им. В.И. Ленина».

Защита диссертации состоится «___» _____ 2001 г.

в _____ в _____ часов на заседании Диссертационного совета Д 212.204. 01. в РХТУ им. Д. И. Менделеева по адресу: 125047.г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно- информационном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2001года.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д. 212.204.01.

Клабукова Л.Ф.

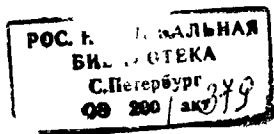
Актуальность проблемы. Фотохимическая полимеризация олигомер-мономерных систем сильно ингибируется кислородом воздуха, что приводит к получению полимерных материалов имеющих слабый по твердости поверхностный слой по сравнению с самим материалом.

Наиболее эффективным способом отверждения олигоэфиракрилатных систем является фотосенсибилизированная полимеризация, которая инициируется радикалами, образующимися при отрыве подвижного атома водорода молекулой фотосенсибилизатора в триплетном состоянии от полимеризующейся матрицы. Такой механизм инициирования полимеризации позволяет использовать, в качестве зарождения радикалов, не только ненасыщенные олигомеры или мономеры, но и соединения, содержащие подвижный атом водорода типа аминов или спиртов. Использование различных фотосенсибилизаторов расширяет выбор олигомер-мономерных инициирующих систем для активации процесса полимеризации диметакрилового эфира триэтиленгликоля и модификации полимера на его основе

Цель работы. Заключается в разработке активной фотосенсибилизирующей системы для полимеризации под действием УФ- света олигомер-мономерного состава на основе диметакрилового эфира триэтиленгликоля(ТГМ-3), а так же создание на основе полученных результатов композиции консервационного покрытия и технологии его получения на линии производства труб Харцызского трубного завода для ОАО Газпром с целью сохранения пескоструйной заводской очистки труб до использования в трассовых условиях.

Научная новизна. Изучен процесс формирования полимерного материала методом фотосенсибилизированной полимеризации олигомер-мономерного состава на основе диметакрилового эфира триэтиленгликоля в присутствии 2-хлорантрахинона и фотохимически активного ионного комплекса на основе хлористого цинка – диэтилферроцена -триэтиленгликоля, который обеспечивает получение отвержденного полимера за 40-60 сек с высокими термо-механическими и физико-механическими свойствами.

Исследовано и установлено, что при выборе источника УФ-излучения необходимо учитывать энергетическую составляющую УФ-спектра ламп и область поглощения фотоинициатора и полимеризующейся системы



Изучена закономерность влияния энергии $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов возбужденного состояния различных фотосенсибилизаторов на процесс полимеризации диметакрилового эфира триэтиленгликоля и его активация аминами.

Установлена закономерность влияния структуры и количества спирта на полимеризацию диметакрилового эфира триэтиленгликоля.

Определено, что соли хлоридов металлов переменной валентности, ферроцен и его производные ускоряют полимеризацию состава 75% ТГМ-3 +25% триэтиленгликоля (ТЭГ) и повышают процент выхода полимерного материала.

Использование солей хлоридов металла переменной валентности совместно с ферроценом и его производными позволяет значительно ускорить отверждение и получить консервационное покрытие за короткий промежуток времени

Практическая значимость и реализация работы. Установлены основные закономерности фотосенсибилизированной полимеризации диметакрилового эфира триэтиленгликоля на воздухе при температуре 25°C. Разработаны технические условия, технологический регламент приготовления, нанесения и отверждения покрытия на линии производства труб Харцызского трубного завода Создана и смонтирована на действующей линии изоляции труб полиэтиленом проектная установка УФ-камеры отверждения консервационного состава. Проведены опытно-промышленные работы по выпуску труб диаметром 1420мм с наружным консервационным покрытием (Акт проведения испытаний 21.09.92г).

Апробация работы и публикации. По теме диссертации опубликовано пять работ.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на стр. машинописного текста, иллюстрирована 64 рисунками, 15 таблицами. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов. Список цитируемой литературы включает 112 наименований.

Содержание работы.

Во введении рассмотрены основные преимущества и недостатки фотохимической полимеризации. Анализирован выбор диметакрилового эфира триэтиленгликоля в качестве полимеризующейся системы.

В литературном обзоре дан анализ закономерностям процесса фотохимической полимеризации, которые зависят от УФ-источника, типа фотоинициатора и фотополимеризующихся олигомеров.

В экспериментальной части описаны объекты и методы исследования. Объектами исследований явились диметакриловый эфир триэтиленгликоля (промышленная марка ТГМ-3) ТУ 6 162010-82, триэтиленгликоль(ТЭГ) ТУ 6-09-1981-72, ферроцен и его производные ТУ 6-09-3013-73, 2-хлорантрахинон ОСТ 6-1419-79, хлорид цинка ГОСТ-4529-69. Чистоту продуктов контролировали методом ДСК -, ТГА - анализа, а также ИК- и УФ- спектроскопии. Источником УФ-излучения служила лампа ДРТ-1000 мощностью 1000 Вт. Процесс отверждения композиций в покрытиях, толщиной 100-120 мкм, на ранней стадии полимеризации контролировали по изменению концентрации $-C=C-$ связи при 1640 см^{-1} используя в качестве стандарта полосу колебаний связи $C=O$ при 1710 см^{-1} . Исследования проводили на ИК-спектрофотометре PYE UNICAM SP-300. Условную константу скорости полимеризации (K_p) определяли при степени конверсии $-C=C-$ групп до 30%. На завершающей стадии процесс отверждения контролировали по содержанию гель-фракции и изменению термо-гравиметрических, термо-механических и физико-механических свойств материала с использованием системы термоанализа фирмы Дюпон (США) и разрывной машины Инстрон 1112. УФ-спектры снимали на УФ-спектрофотометре UV-2100 Shimadzu.

Результаты исследований и их обсуждение.

1. Влияние спектральной энергии излучения различных УФ-источников на фотохимическое отверждение диметакрилового эфира триэтиленгликоля.

Результаты исследования показали, что при полимеризации диметакрилового эфира триэтиленгликоля (ТГМ-3), инициируемую изобутиловым эфиром бензоина, (таблица 1 2) источники УФ-излучения типа ФБ2-500 с наполнением ртути, кадмия и ртутно-ксеноновые типа ДРКС-500 являются наиболее эффективными из-за увеличения энергии УФ-составляющей спектра этих ламп. При этом энергетическая сила излучения ламп однозначно не характеризует их фотоиницирующую активность. Так лампа ФБ2-500(Р) обладает высокой энергией излучения, которая сконцентрирована в

узкой области излучения 200-260 нм, не обеспечивая всю область поглощения фотоинициатора, что приводит к снижению степени отверждения.

В области 200-400нм (области наибольшего УФ-поглощения фотоинициатора) высокой энергией излучения обладает лампа ФБ2-500 (Hg) и ДРКС-500. Однако, высокую степень отверждения дают лампа ФБ2-500 с наполнением ртути и кадмия. Это отклонение связано с тем обстоятельством, что спектр лампы с наполнением ртути имеет большую энергию УФ-излучения в область 200-300 нм, соответствующую области поглощения фотоинициатора, так и большую в области 200-400 нм. Незначительное различие по степени отверждения между лампами ДРКС-500 и ФБ2-500 с наполнением кадмия, объясняется тем, что лампа с кадмием имеет дополнительное излучение в области 200-230 нм близкой к области резонансных колебаний углерод-углеродных двойных связей.

Таблица 1

Интенсивность излучения УФ -источников для различного диапазона длин волн.

Диапазон длин волн (нм)	Энергия излучения на расстоянии 25 см от центра ламп (мкв Вт/см)				
	ФБ2-500 (Hg)	ФБ2-500 (Cd)	ФБ2-500 (P)	ДРКС-500	ДРТ-1000
200-300	19840	7680	10240	8000	3950
320-400	3840	4160	1760	4800	1987
200-400	23640	11840	12000	12800	5937

Таблица 2

Влияние типа УФ источника и времени облучения на степень отверждения диметакрилового эфира триэтиленгликоля.

Время облучения (мин)	Содержания гель-фракции. (%)				
	ФБ2-500 (Hg)	ФБ2-500 (Cd)	ФБ2-500 (P)	ДРКС-500	ДРТ-1000
1	70	66	-	60	58
2	88	86	60	80	76
3	95	92	82	88	86

2. Влияние структуры фотосенсибилизатора на фотохимическую полимеризацию диметакрилового эфира триэтиленгликоля и их активация в присутствии третичного амина.

Исследования влияние различных фотосенсибилизаторов на скорость отверждения ТГМ-3 показало, что время начала гелеобразования в реакции полимеризации на воздухе и среде азота у антрахинонов мало различаются между собой, чем у бензофенона, ксантона и антрона. Высокая активность (таблица 3) антрахинонов в иницировании реакции полимеризации олигоэфирметакрилата по сравнению с бензофеноном объясняется более низким энергетическим возбужденным электронным $n \rightarrow \pi^*$ переходом у антрахинонов, чем у бензофенона, антрона и ксантона.

Таблица 3
Влияние структуры фотосенсибилизатора на скорость фотохимической полимеризации композиции на основе ТГМ-3.

№ п/п	Наименование Фотосенсибилизатора.	Область УФ-поглощения (нм)	Константа скорости полимеризации $K_{ус}$ (сек ⁻¹) при 25°C	
			100% ТГМ-3	90% ТГМ-3-10% ТБА
1	Бензофенон	200-400	0,0067	0,01
2	Антрон	200-400	0,006	0,009
3	Ксантон	200-400	0,005	0,006
4	Антрахинон	200-430	0,013	0,006
5	2-хлорантрахинон	200-450	0,014	0,0065
6	2-метилантрахинон	200-450	0,01	0,006
7	1-хлорантрахинон	200-430	0,009	0,0055

Область поглощения бензофенона, ксантона и антрона составляет 200-400 нм, а антрахинонов 200-450 нм. Полоса синглетного возбуждения $S \pi \pi^*$ у антрахинонов смещена в область 400-450 нм, а у бензофенона в область 300-400 нм. Введение в систему дополнительно третичного амина трибутиламина (ТБА) приводит к увеличению активности бензофенона, но при этом ингибирует реакцию полимеризации ТГМ-3 иницируемую антрахинонами.

3. Влияние структуры амина на фотохимическую полимеризацию ТГМ-3 иницируемую бензофеноном и 2-хлорантрахиноном.

На основании полученных результатов установлено, что в ряду: диметиланилин (ДМА), -диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМ), -диэтиламиноэтилметакрилат

(ДЭАЭМ), -диметилбензиламин (ДМБА), -трибутиламин (ТБА) с увеличением основности третичных аминов, скорость реакции отверждения ТГМ-3 возрастает с бензофеноном и снижается с 2-хлорантрахиноном.

Увеличение скорости полимеризации ТГМ-3 с бензофеноном по мере увеличения электронодонорных свойств у третичных аминов не согласуется с данными при использовании аминов содержащих подвижный атом водорода: дибутиламина (ДБА) и бутиламина (БАМ) Так основность у дибутиламина выше, чем у трибутиламина и бутиламина однако, полимеризация протекает менее активно.

Исследования жизнеспособности композиций с различными аминами (табл. 4) показало, что использование аминотакрилатов по скорости отверждения и жизнеспособности гораздо более эффективно в практическом применении для полимеризации и модификации полимеров.

Таблица 4.

Изменение скорости полимеризации композиции на основе диметакрилового эфира триэтиленгликоля в зависимости от структуры и основности амина при иницировании бензофеноном (БФ) и 2-хлорантрахиноном (2-ХАХ)

№ п/п	Состав композиции (масс %)	Основность амина R_{k_2}	Условная константа скорости полимеризации композиции при 25°C $K_{vc}(\text{сек}^{-1})$		Жизнеспособность композиции при 60° С(час)
			БФ	2-ХАХ	
1	ТГМ-3 100%	-	0,002	0,014	не менее 500
2	90%ТГМ-3 –10% ДБА	10,92	0,005	0,0062	20
3	90%ТГМ-3 – 10% ТБА	10,81	0,01	0,0065	30
4	90%ТГМ-3 –10% БАМ	10,60	0,007	0,009	20
5	90%ТГМ-3–10% ДМБА	9,02	0,0078	0,007	50
6	90%ТГМ-3–10%ДЭАЭМ	8,66	0,0091	0,0085	100
7	90%ТГМ-3–10% ДМАЭМ	7,94	0,0085	0,0093	120
8	90% ТГМ-3 –10% ДМА	5,06	0,0061	0,001	50

4. Активация процесса фотохимической полимеризации ТГМ-3 иницируемым 2-хлорантрахиноном в присутствии различных спиртов.

С введением в композицию на основе ТГМ-3 спирта, степень конверсии двойных связей возрастает и достигает больших значений с диэтиленгликолем (ДЭГ) и триэтиленгликолем (ТЭГ). Исследования влияния структуры спирта на скорость полимеризации при максимальном содержании его 25% (таблица 5) показали, что скорость реакции отверждения возрастает при переходе от одноатомных спиртов к многоатомным и достигает максимума с триэтиленгликолем, составляя константу скорости $0,211 \text{ сек}^{-1}$ по сравнению с исходной $0,014 \text{ сек}^{-1}$.

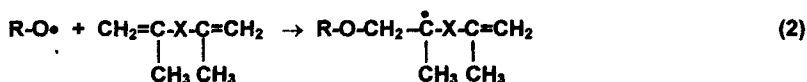
Таблица 5.

Влияние структуры используемых спиртов на процесс фотохимической полимеризации ТГМ-3 иницируемую 2-хлорантрахиноном.

№ п/п	Состав композиции (масс.%)	Константа скорости K_{yc} (сек^{-1}) при 25°C	Показатели используемых спиртов при 25°C	
			E_T (ккал/моль)	Диэлектрическая проницаемость ϵ
1	75%ТГМ-3–25% ТЭГ	0,0211	53,5	27,8
2	75%ТГМ-3 –25% ДЭГ	0,0203	53,8	29,4
3	75%ТГМ-3–25%Бензил.сп.	0,0194	50,8	13,1
4	75%ТГМ-3-25%Бунатол	0,0175	50,2	17,1
5	75%ТГМ-3–25% 2-Пропанол	0,0161	48,6	18,3

E_T – эмпирический параметр полярности используемых спиртов

При этом так же установлено, что в процессе полимеризации происходит изменение концентрации -ОН групп спирта. Методом ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа и гель-фракции установлено, что образующиеся радикалы спирта $\text{RO}\cdot$ участвуют в реакции полимеризации ТГМ-3 и структурировании отверждаемого полимера. Таким образом, реакция полимеризации ТГМ-3 радикалами спирта может инициироваться по следующей схеме:



5. Влияние солей хлоридов металлов переменной валентности на фотохимическую полимеризацию композиции состава 75%ТГМ-3+25% триэтиленгликоля.

Действие солей хлоридов металла переменной валентности цинка(II), меди(II), марганца(II), железа(II), никеля(II) и кобальта(II), как ускорителей реакции полимеризации, оказывает положительное влияние, как на скорость полимеризации так и на качество покрытия с устранением поверхностной липкости. Активное действие солей металлов объясняется непосредственным их взаимодействием с перекисными радикалами, с гидроперекисями, с кислородом :



При увеличении степени конверсии двойных связей происходит и увеличение конверсии -ОН групп спирта. Возможно в этом случае соли увеличивают протонодонорные свойства спирта и облегчают отрыв атома водорода от -ОН группы молекулой фотосенсибилизатора в возбужденном состоянии, по следующей схеме:



Таблица 6.

Влияние солей металлов переменной валентности на процесс фотохимической полимеризации композиции состава 75% ТГМ-3+25%ТЭГ+0,2 масс.ч. 2-хлорантрахинона

№ п/п	Композиция К-во соли (масс.ч)	Конст. Скорости. $K_{\text{с}}$ (сек ⁻¹) при 25°С	Характеристика покрытия после облучения в течение времени 60 сек при 25°С		
			липкость г/м ²	Твердость (отн.ед)	Гель-фракция (%)
1	ФПК+0.1 ZnCl ₂	0,028	0,9	0,35	88

	ФПК+0.05 ZnCl ₂	-	1,6	0,33	86
	ФПК+0.2 ZnCl ₂	-	1,4	0,3	87
2	ФПК+0.1 CoCl ₂ ×6H ₂ O	0,024	1,2	0,32	86
3	ФПК+0.1 MnCl ₂ ×4H ₂ O	0,017	2,2	0,3	84
4	ФПК+0.1 FeCl ₂ ×4H ₂ O	0,022	1,8	0,3	86
5	ФПК+0.1 NiCl ₂ ×6H ₂ O	0,0175	2,0	0,3	84
6	ФПК+0.1 CuCl ₂ ×2H ₂ O	0,0125	3,5	0,27	78
7	Исходная ФПК	0,021	2,0	0,3	84

При концентрации соли металла 0,1 масс. ч., как показано в таблице 6., поверхностная липкость покрытия снижается, а гель-фракция и твердость отвержденного материала увеличивается в ряду для солей металлов железа(II), кобальта(II) и цинка(II). Соль никеля(II) и марганца(II) не оказывают существенного влияния на процесс отверждения, а соль меди(II) даже активно ингибирует реакцию полимеризации (табл 6).

6. Влияние ферроцена и его производных на фотохимическую полимеризацию композиции состава 75% ТГМ-3 + 25% триэтиленгликоля

Исследования зависимости степени конверсии $-C=C-$ связей от количества ферроцена и его производных показали, что активность ферроценов находится в пределах 0,05-0,4 масс.ч. а максимальная степень конверсии достигается при количестве 0.1 масс.ч. ферроцена (ФЕР) и его производных. При этом активность процесса полимеризации повышается с увеличением электронодонорных свойств ферроценов и наилучшие результаты достигаются с диэтилферроценом (ДЭФ). Скорость полимеризации, а так же степень конверсии $-C=C-$ связей ТГМ-3 и $-ОН$ групп ТЭГ увеличивается от диацетилферроцена (ДАФ) к ДЭФ с уменьшением потенциала ионизации активатора (ДАФ-7,08 эВ, ФЕР-6,74 эВ, ДЭФ-6,5 эВ.).

Полученные данные по УФ-спектрам ферроценов показали, что ферроцен и ДЭФ образуют со спиртами комплекс с переносом заряда. При этом в ТЭГ спектр ферроцена и ДЭФ имеют дополнительную полосу в области 600-700нм. При переходе от ферроцена к ДЭФ максимум полосы поглощения смещается с 617 нм у ФЕР в 649 нм у ДЭФ. Дальнейшее исследование показало, что сам ферроцен и его производные без

фотосенсибилизатора т.е 2-хлорантрахинона могут инициировать реакцию фотохимической полимеризации уже через 30 сек воздействия УФ-света. При этом активность системы возрастает от ДЭФ к ДАФ с увеличением электроноакцепторных свойств ферроценов. Однако кривые отверждения не носят прогрессирующий характер и достигают значения конверсии двойных связей 30% за 3 минуты отверждения у ДАФ.

Возможно предположение, что система 2-ХАХ- ДЭФ-ТЭГ действует по ионному механизму через фотохимически активный комплекс ДЭФ-ТЭГ с образованием радикалов спирта по схеме (8) и радикальный через 2-ХАХ (раздел 4 (2)) либо чисто по радикальному где ДЭФ выступает как активатор процесса взаимодействия 2-ХАХ с матрицей.

hν



Таблица 7

Влияние ферроценов на процесс фотохимической полимеризации композиции состава 75% ТГМ-3 + 25% ТЭГ + 0,2 масс.ч.- 2-хлорантрахинона (ФПК)

№ п/п	Композиция. Количество ферроценов (масс.ч.)	Конст. Скорости $K_{\text{ус}}$ (сек ⁻¹) при 25°С	Характеристика покрытия после УФ-облучения 60 секунд при 25°С		
			Поверхностная липкость г/м ²	твердость по М-3 (отн.ед)	гель фракция (%)
1	ФПК+0,1 ДЭФ.	0,038	0,31	0,37	96
	ФПК+0,05 ДЭФ.	-	0,51	0,34	94
	ФПК+0,2 ДЭФ.	-	0,54	0,36	96
2	ФПК+0,1 Фер.	0,032	0,55	0,35	92
	ФПК+0,1 ДАФ.	0,028	0,75	0,30	86

7. Исследование влияния солей хлоридов металлов совместно с ферроценом и его производными на процесс фотохимической полимеризации композиции состава 75%ТГМ-3 + 25% триэтиленгликоля инициируемую 2-хлорантрахиноном.

При совместном использовании хлорида цинка и диэтилферроцена реакция полимеризации имеет высокую константу скорости и покрытие достигает максимального значения по гель-фракции и твердости при УФ-облучении (табл. 8). Как

показали результаты исследований, максимальная степень конверсии достигается для хлорида цинка при 0.1 масс.ч. диэтилферроцена (ДЭФ) в области 0.05-0.2 масс.ч., а для ДЭФ при концентрации хлорида цинка 0.1 масс.ч. в области 0.08-0.2 масс.ч. Близкие значения степени изменения двойных связей около 30% для $ZnCl_2$ и ДЭФ находятся в области 0.1-0.15 масс.ч.

Так в таблице 8 константа скорости полимеризации композиции 11 с ферроценом составляет 0.036 сек^{-1} , а с ДЭФ композиция 1 составляет 0.04 сек^{-1} , такая же зависимость наблюдается и у композиций 9,10 не содержащих соль цинка. Возможно предположение, что соль цинка способствует эффективному действию ДЭФ в данном процессе. Дальнейшие исследования с использованием солей хлоридов железа, кобальта, марганца, никеля и меди показало, что композиции 4, 5, 6, 7, 8 таблицы 8 содержащие 0.1 масс.ч. указанных солей и 0.1 масс.ч. ДЭФ имеют константу скорости ниже, чем композиция 9 содержащая только ДЭФ. Высокий процент геле-фракции и отсутствие поверхностной липкости покрытия при УФ-облучении 60 сек. показывает высокую активность системы с добавками хлористого цинка и ДЭФ в поверхностном слое покрытия.

Введение катализаторов способствует заметному изменению концентрации ОН-групп ТЭГ и устанавливает практически прямолинейную зависимость изменения концентрации двойных связей от ОН-групп. Практически за 20 секунд УФ-облучения конверсия ОН- и -С=C- групп достигает 50%. Эффективность катализаторов в процессе полимеризации ТГМ-3 при УФ-облучении говорит о высокой активности этой системы при фотохимическом процессе.

Спектральный анализ УФ-спектров растворов солей хлоридов металлов с ферроценом и его производными в ТЭГ показал, что в области 400-500 нм и области 600-700 нм имеются полосы поглощения, относящиеся к образованию комплекса с переносом заряда. Исходя из того, что данный комплекс образует полосы поглощения в области активного УФ-излучения, то была исследована его фотохимическая активность. Из полученных результатов видно, что система содержащая хлорид металла – ферроцен или его производное способна к фотохимической активности без фотосенсибилизатора 2-хлорантрахинона и иницировании реакции полимеризации ТГМ-3. При облучении 60 сек. степень конверсии достигает 40%. Однако в отсутствие триэтиленгликоля система хлорид цинка – ДЭФ не иницирует полимеризацию ТГМ-3.

Возможно предположение, что фотохимическая активность комплекса хлорид металла-ферроцен в присутствии ТЭГ инициирует радикальную полимеризацию ТГМ-3 по следующему механизму;

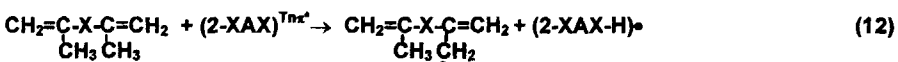
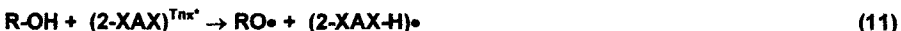
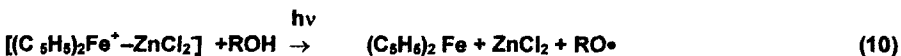
$h\nu$



Подтверждением такого действия хлорида цинка и других хлоридов металла может послужить то, что на примере солей кобальта, никеля и меди в области 400-900 нм наблюдалась дополнительная полоса поглощения, наиболее выраженная у соли меди, связанная с образованием комплекса с переносом заряда соль-спирт. Эта полоса в присутствии ферроцена отсутствует. Полоса же поглощения в области 649 нм, соответствующая комплексу ферроцен-спирт остается постоянной.

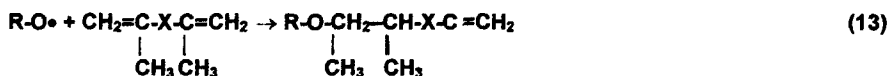
Исходя из вышеизложенного логично предположить, что процесс фотохимической полимеризации ТГМ-3 в присутствии ТЭГ происходит по двум механизмам по радикальному, инициируемому фотосенсибилизатором 2-ХАХ и ионному инициируемому комплексом ферроцен-хлорид металла в присутствии сокатализатора ТЭГ. Схема полимеризации:

1 Образование радикалов триэтиленгликоля (10-11), диметакрилового эфира триэтиленгликоля и кетильного радикала 2-хлорантрахинона(12).



2. Иницирование полимеризации ТГМ-3

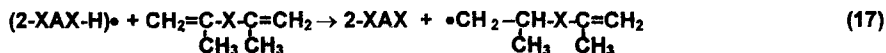
а) -радикалами триэтиленгликоля (RO•)



б) -радикалами ТГМ-3 (CH₂=C(CH₃)XCH₂C=CH₂) (15)



в) -радикалами (2-XAX-H)•



Таким образом, на основании проведенной работы разработан и создан новый тип фотоинициатора на основе хлористого цинка-диэтилферроцена-триэтиленгликоля, способного инициировать полимеризацию ТГМ-3 радикалами спирта и позволяет в сочетании с 2-хлорантрахиноном расширить возможность фотосенсибилизированного структурирования получаемого полимера с различными свойствами.

Таблица 8

Влияние солей хлоридов металлов и ферроценов на процесс фотохимической полимеризации композиции состава 75%ТГМ-3 + 25%ТЭГ + 0,2масс.ч. 2-хлорантрахинона (ФПК).

№ п/п	Состав композиции. Количество соединений металла (масс.ч.)	Конст. Скорости полимеризации $K_{\text{yc}}\text{сек}^{-1}$	Максимумы полос поглощения (300-800 нм) (нм)		Характеристика покрытия после 60 сек УФ-облучения	
					Твердость по М-3 (отн.ед)	гель-фракция (%)
1	ФПК+0,1 ДЭФ+0,1 ZnCl ₂	0,04	441,5	649,5	0,4	98
2	ФПК+0,1 ДЭФ+0,2 ZnCl ₂	0,038	441	649	0,37	96
3	ФПК+0,1 ДЭФ+0,05ZnCl ₂	0,037	441	649	0,36	94
4	ФПК+0,1ДЭФ+0,1CoCl ₂ × 6H ₂ O	0,035	448,5	647,5	0,34	94
5	ФПК+0,1ДЭФ+0,1FeCl ₂ ×4H ₂ O	0,033	446	648,5	0,34	94
6	ФПК+0,1ДЭФ+0,1NiCl ₂ ×6H ₂ O	0,032	444,5	648,5	0,33	94
7	ФПК+0,1ДЭФ+0,1MnCl ₂ ×4H ₂ O	0,029	443,5	648,5	0,32	92
8	ФПК+0,1ДЭФ+0,1CuCl ₂ ×2H ₂ O	0,023	472,5	648,5	0,3	90
9	ФПК+0,1ДЭФ	0,038	442	649	0,37	96
10	ФПК+0,1Фер	0,032	439	617	0,35	92
11	ФПК+0,1Фер+0,1 ZnCl ₂	0,036	441	617	0,38	96

8. Исследования жизнеспособности и испытания термогравиметрических и физико-механических свойств консервационного покрытия полученных УФ-отверждением.

Проведенные исследования показали, что композиция для консервационного покрытия обладает достаточно высокими характеристиками по жизнеспособности и времени отверждения, а отвержденное покрытие высокими термо-механическими, а при дополнительном введении наполнителей повышенными физико-механическими свойствами (табл.9).

Таблица 9.

Состав и свойства консервационного покрытия отверждаемого УФ-светом.

Компоненты и свойства	Показатели для составов			
	1	2	3	4
Диметакриловый эфир триэтиленгликоля	75	75	75	75
Триэтиленгликоль	25	25	25	25
2-Хлорантрахинон	0.2	0.2	0.2	0.2
Диэтилферроцен			0.1	0.1
Хлорид цинка			0.1	0.1
Слюда молотая		25		25
Алюминиевая пудра		0.5		0.5
Время жизнеспособности, час (по началу изменения вязкости) при температуре не выше 30°C	600	650	700	750
Время отверждения, сек (до полного отсутствия поверхностной липкости)	90	100	30	45
Температура стеклования, °C	110-115	100-105	145-150	140-145
Температура текучести, °C	200-210	200-210	250-260	240-250
Твердость покрытия у.ед.(ГОСТ-5233-67)	0.3-0.35	0.3-0.35	0.38-0.4	0.38- 0.4
Относительное удлинение,%	1-3	4-5	8-10	20-26
Прочность при разрыве, кг/см ²	120-150	170-200	240-270	300-320
Адгезионная прочность, балл.	2-3	3-4	1-2	2-3

ВЫВОДЫ

1. Фотохимическая полимеризация диметакрилового эфира триэтиленгликоля под действием УФ-излучения различных источников зависит от энергетической составляющей УФ-спектра этих ламп и УФ-области поглощения фотоинициатора

2. Фотосенсибилизированная полимеризация диметакрилового эфира триэтиленгликоля в присутствии соединений типа бензофенон и антрахинон зависит от энергетического расположения уровней $\pi\pi$ и $\pi\pi$ переходов. Скорость отверждения иницируемая бензофеноном, антроном и ксантоном, при использовании третичных аминов возрастает с увеличением основности аминов и снижается при иницировании антрахинонами. Активность антрахинонов зависит от электронодонорных свойств заместителя и его положения в молекуле.

3. Использование спиртов как доноров водорода при фотосенсибилизированной полимеризации диметакрилового эфира триэтиленгликоля в присутствии 2-хлорантрахинона активирует процесс отверждения. Высокая скорость отверждения достигается при введении триэтиленгликоля в количестве 25%.

5. Соли хлоридов металла переменной валентности при концентрации от 0,05 до 0,2 масс.ч. ускоряют полимеризацию диметакрилового эфира триэтиленгликоля, иницируемую 2-хлорантрахиноном в присутствии триэтиленгликоля различно. При концентрации соли металла 0,1 масс.ч. степень конверсии двойных связей возрастает в ряду хлорид железа(II), кобальта(II), цинка(II). Соль никеля(II), марганца(II) и меди(II) ингибируют процесс полимеризации.

6. Использование ферроцена и его производных с увеличением электронодонорных свойств, при переходе от диацетилферроцена к диэтилферроцену скорость полимеризации и степень отверждения композиции значительно возрастает. Установлено что, система диацетилферроцен–триэтиленгликоль является активной при действии УФ-света и иницирует процесс полимеризации диметакрилового эфира триэтиленгликоля без 2-хлорантрахинона. Предел активности ферроцена и его производных находится при концентрации от 0.05 до 0.4 масс ч.

7. Совместное использование солей хлоридов металлов и ферроценов, при концентрации от 0.05 до 0.2 масс ч, приводит к увеличению скорости полимеризации и степени отверждения покрытия в большей степени, чем действия этих катализаторов каждого в отдельности. При этом фотосенсибилизирующая способность системы

хлористый цинк-диэтилферроцена-триэтиленгликоль близка к активности 2-хлорантрахинона. Активность ферроценов в сочетании с хлоридами металлов растет с увеличением электронодонорных свойств при переходе от диацетилферроцена к диэтилферроцену.

8 Разработанный способ фотосенсибилизированной полимеризации диметакрилового эфира триэтиленгликоля с использованием двух иницирующих систем на основе ионного комплекса хлористый цинк-диэтилферроцена-триэтиленгликоль и 2-хлорантрахинона позволяет получить материал с высокими термо- и физико-механическими свойствами. Введение наполнителей молотой слюды и алюминиевой пудры позволяет получать покрытия с высокими защитными свойствами.

Публикация результатов работ.

1. Скубин В.К., Сазонов А.П. Исследования влияния дозы эффективной области УФ-излучения на скорость отверждения ненасыщенных полиэфиров // Журнал прикладная химия 1988, N 5, с.1204-1208.

2. Скубин В.К., Сазонов А.П., Кутепов Д.Ф. Влияние структуры фотосенсибилизатора на фотохимическую полимеризацию олигоэфиракрилата и их активация в присутствии третичного амина // Журнал прикладной химии 1990, № 9, с.2115-2118.

3. Авторское свидетельство N 1664807(СССР) Состав для получения консервационного покрытия УФ-отверждения. 1991 // Скубин В.К., Сазонов А.П.

4. Авторское свидетельство N 1487433 (СССР). Состав для покрытий отверждаемого УФ-излучением. 1989 // Скубин В.К., Сазонов А.П..

5. Патент N2122560 (РФ). Композиция консервационного покрытия 1998 // Скубин В.К., Сазонов А.П..

Результаты работы доложены.

На 22 научно-технической конференции молодых ученых и специалистов РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина 1986 г.

Соискатель



Сазонов А.П.

Заказ 89

Объем 1.0 п.л.

Тираж 100 экз.

125047, г. Миусская пл., д.9. Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева

2001-A
9468
5-9468