

ВПЛИВ КОБАЛЬТ (III) АЦЕТИЛАЦЕТОНАТУ НА КІНЕТИКУ БІМОЛЕКУЛЯРНОГО ОБРИВУ ЛАНЦЮГА В ТВЕРДИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТРИЦЯХ

О.С. Голдак, А.Р. Киця, О.Ю. Хавунко, Л.І. Базиляк
Відділення фізико-хімії горючих копалин
Ін-т ФОВ ім. Л.М. Литвиненка НАНУ

Основними напрямками фундаментальних і прикладних досліджень з точки зору хімії високомолекулярних сполук є розробка нових і вдосконалення вже існуючих полімерних матеріалів, а також прогнозування властивостей кінцевих продуктів полімеризації. Тому контролювання кінетики радикальної полімеризації, а саме – реакцій передачі та обриву ланцюга, має визначальне значення. Каталізаторами процесу передачі ланцюга можуть слугувати комплексні сполуки перехідних металів [1].

Методом ЕПР-спектроскопії нами досліджена кінетика бімолекулярного обриву ланцюга в твердих полімерних матрицях на основі 2,3-епоксипропілметакрилату (ГМА) в присутності кобальт (III) ацетилацетонату ($Co(acac)_3$). Встановлено, що спектри “захоплених” (“trapped”) матрицею радикалів відповідають спектру метакрилового радикалу (див. рисунок).

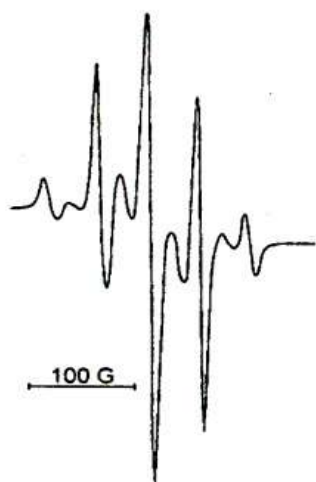


Рисунок - ЕПР-спектр метакрилового радикалу в полімерній матриці

При вивченні температурної залежності констант швидкості бімолекулярного обриву ланцюга виявлено, що енергія активації та передекспоненційний множник в рівнянні Арреніуса для такого процесу в присутності $Co(acac)_3$ є дещо вищими. З використанням рівняння Смолуховського та Ейнштейна, а також фрактальної залежності конформаційного радіуса макрорадикалу від ступеня його полімеризації, і з врахуванням отриманих експериментальних даних, нами розраховані коефіцієнти дифузії макрорадикалів в досліджених полімерних матрицях, значення яких складають $3,4 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$ та $3,1 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$ (при $60 \text{ }^\circ\text{C}$) для полімеру без додатків комплексу кобальту та в присутності $Co(acac)_3$ відповідно. На нашу думку,

такі значення вказують на меншу молекулярну масу макрорадикалів, причиною зниження якої може бути реакція каталітичної передачі ланцюга.

[1] В.П. Рощупкин, А.А. Батурина, М.П. Березин, А.И. Кузаев, Д.П. Кирюхин. Реакция каталитической передачи цепи в синтезе макрономеров и разветвленных полифункциональных олигомеров: итоги и перспективы исследований // *Материалы IX Межд. конф. “Олигомеры-2005”*, Москва-Черноголовка-Одесса, 2005. - 27 с.