

УДК 541.64: 544.723.2

Андрій КИЦЯ, Лілія БАЗИЛЯК, Юрій МЕДВЕДЕВСЬКИХ

АДСОРБОВАНІ β -ДИКЕТОНАТИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ЯК ІНІЦІАТОРИ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ “ВІД ПОВЕРХНІ”

*Відділ хімії окислювальних процесів Відділення ФХГК ІнФОВ НАНУ,
вул. Наукова, 3а, 79060 м. Львів, Україна
e-mail: bazylyak.L.I@nas.gov.ua; hor_vfh@ukr.net*

Вперше запропоновано метод одержання функціоналізованих і модифікованих мікро- і наночастинок адсорбцією на їхній поверхні β -дикетонатів перехідних металів. Показано, що β -дикетонати перехідних металів, зокрема ацетилацетонат Кобальту (III), можна використовувати як високоефективні ініціатори полімеризації “від поверхні” субстрату. Запропонований механізм ініціювання радикальної полімеризації мономерів від поверхні субстрату попередньо функціоналізованого ацетилацетона-тами перехідних металів.

Ключові слова: β -дикетонати (ацетилацетонати) перехідних металів, функціоналізація поверхні, адсорбція, полімеризація “від поверхні”.

I. ВСТУП

Перспективним підходом до конструювання тонких полімерних шарів на молекулярному (нано-) рівні, що інтенсивно розвивається у світі впродовж останніх десятиріч, є локалізація процесів формування макромолекулярних ланцюгів на межі поділу фаз з утворенням прищеплених до міжфазової поверхні полімерів. Реалізація цього підходу досягається попередньою функціоналізацією міжфазової поверхні – закріпленням на ній реакційних груп, здатних забезпечити прищеплення до поверхні полімерних молекул.

У літературі [1–3] відомо багато методів з описом методик прищеплення різноманітних (пероксидних, гідрокси-, епокси-) реакційних груп до поверхні. Водночас дуже мало уваги приділяється в цьому аспекті координаційним сполукам (комплексним сполукам перехідних металів, зокрема), які впродовж останніх років набувають все більшого значення як каталізатори та ініціатори хімічних реакцій у гомогенних умовах [4]. Серед них β -дикетонати перехідних металів привертають увагу дослідників завдяки їхній здатності каталізувати різні за природою хімічні процеси [5–9]. З огляду літератури, а також за результатами попередніх досліджень, з'ясовано [10–14], що β -дикетонати перехідних металів можуть бути ініціаторами процесу полімеризації, зокрема, фото- [15] та термоініціаторами [16], а також каталізаторами процесів розпаду фото- [15] та термоініціаторів [17]. Багатогранність можливого використання β -дикетонатів у каталізі і полімеризації зу-

мовлена тим, що каталітичну й ініціюючу функції в них виконує не тільки центральний атом металу, але й цілий комплекс – атом металу і лігандове оточення. Каталітичні властивості β -дикетонатів перехідних металів дають змогу знизити температуру проведення полімеризації і, відповідно, енергозатрати під час отримання композитних матеріалів на основі функціоналізованих мікрочастинок.

З іншого боку, унікальні властивості β -дикетонатів перехідних металів (реакція передачі ланцюга) [18] допомагають регулювати довжину прищеплених макромолекул, що уможливило розробку нових методів керованого синтезу іммобілізованих полімерних шарів на різноманітних поверхнях.

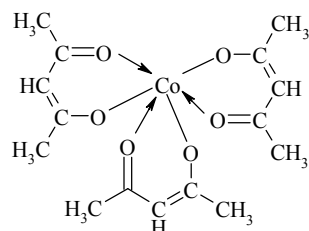
На підставі сказаного можна зробити висновок, що актуальними є дослідження, пов'язані з вивченням функціоналізації поверхні мікрочастинок адсорбцією на ній β -дикетонатів перехідних металів. Наша мета – вивчити закономірності функціоналізації поверхні мікрочастинок Al_2O_3 адсорбцією на ній ацетилацетонату перехідних металів на прикладі Кобальту (III) ацетилацетонату, а також показати можливість використання адсорбованого ацетилацетонату Кобальту (III) як ініціатора полімеризації мономерів “від поверхні”.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ РЕЧОВИН І МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика вихідних речовин

Оксид алюмінію Al_2O_3 використовували нейтральний, марки LL 5/40 для тонкошарової хроматографії фірми LACHEMA n. p. Brno (торгова марка “СHEMAPOL”) (м. Прага, Чехія).

Ацетилацетонат Кобальту (III) $Co(C_5H_7O_2)_3$ або $C_{15}H_{21}CoO_6$ формули



використовували технічний фірми Merck (Німеччина) з характеристиками: Mn 356,26; $T_{пл.} = 210^\circ C$ та масовою долею основної речовини 99 %. Ацетилацетонат Кобальту (III) – дрібнокристалічний порошок зеленого кольору, який розчиняється в спирті, бензолі, хлороформі і частково у воді.

Метилметакрилат (ММА) $H_2C=C(CH_3)COOCH_3$ використовували технічний з такими характеристиками: Mn 100,0; $T_{кип.} 373 K$; $d_4^{20} = 0,9430$; $n_d^{20} = 1,4146$. Вміст основного продукту становив 99,0 %.

Бензол використали як розчинник. Його очищували за методикою, описаною в [19], а характеристики узгоджували з літературними даними [20].

2.2. Методики проведення експериментальних досліджень

Адсорбцію ацетилацетонатів перехідних металів на поверхні неорганічних субстратів вивчали фотометрично з застосуванням спектрофотометра УФ–видимого діапазону *Uvmini-1240* (P/N 206–89175–92; P/N 206–89175–38; Shimadzu Corp., Kyoto, Japan) за такою методикою: до розчину ацетилацетонату перехідного мета-

лу вихідної концентрації в бензолі додавали попередньо активований порошок неорганічного субстрату, витримували, постійно перемішуючи впродовж 1 год, після чого визначали кінцеву концентрацію ацетилацетонату перехідного металу. За різницею концентрацій визначали кількість адсорбованого ацетилацетонату перехідного металу.

Кінетику полімеризації (мет)акрилових мономерів від поверхні Al_2O_3 , попередньо функціоналізованої ацетилацетонатом Кобальту (III), вивчали гравіметрично. Процес проводили в скляному реакторі, обладнаному зворотним холодильником, термометром і магнітною мішалкою при інтенсивному перемішуванні впродовж 5 год при $t = 80^\circ C$. Після закінчення процесу модифікований субстрат промивали на першій стадії бензолом, на другій – ацетоном з подальшим висушуванням у вакуумно-сушильній шафі при $t = 60^\circ C$. Кінцевий модифікований субстрат є порошком сірого кольору.

ЕПР-спектроскопічні дослідження проводили на радіоспектрометрі АЕ 4700 (1992 року випуску, м. Львів, Україна).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Результати проведених адсорбційних досліджень показано на рис. 1 у вигляді типової ізотерми адсорбції ацетилацетонату Кобальту (III) на поверхні оксиду Алюмінію.

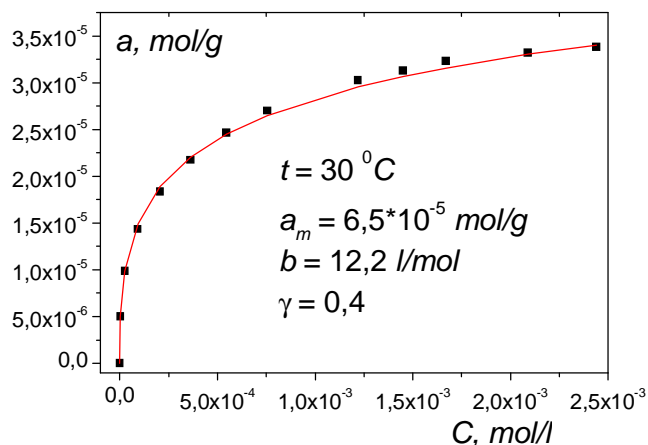


Рис. 1. Ізотерма адсорбції $Co(acac)_3$ на поверхні оксиду Алюмінію; $t = 30^\circ C$; розчинник-бензол.

Для опису ізотерми адсорбції використано модифіковане рівняння адсорбції Ленгмюра

$$a = a_m \frac{bc^\gamma}{1 + bc^\gamma}$$

З'ясовано, що найменше відхилення розрахованих значень від експериментальних величин простежується при значенні $g = 0,4$, що свідчить про значну неоднорідність поверхні наповнювача (Al_2O_3). Як видно, рівноважна концентрація b

дикетонату *Кобальту* (III) в розчині невелика, що свідчить про його добру адсорбцію на поверхні оксиду *Алюмінію*. Крім того, процес адсорбції характеризується дуже високою швидкістю – навіть візуально процес відбувається практично миттєво (відразу ж при додаванні порошку Al_2O_3).

Деяку інформацію про стан адсорбованого $Co(acac)_3$ на поверхні Al_2O_3 можна отримати з порівняння ЕПР-спектрів вихідного та функціоналізованого оксидів *Алюмінію*, які зображено на рис. 2.

Отже, на кривій (2) спостерігається слабо виражений ЕПР-сигнал, який засвідчує появу парамагнітних центрів при адсорбції $Co(acac)_3$ на поверхні Al_2O_3 , що може бути доказом значної енергії хемосорбції і міцності зв'язку, який, у цьому разі утворюється. Водночас значна ширина піка ЕПР-сигналу свідчить про енергетичну неоднорідність поверхневих парамагнітних центрів.

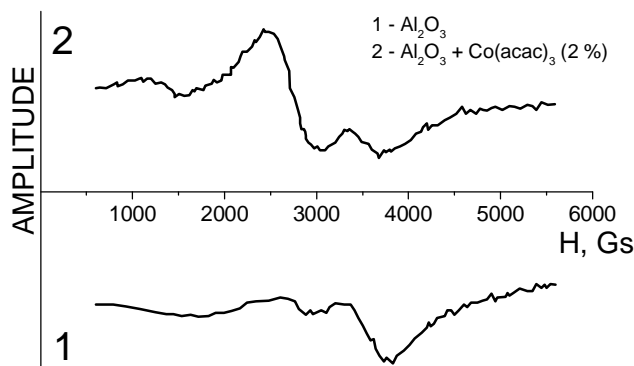


Рис. 2. ЕПР-спектри вихідного неорганічного субстрату Al_2O_3 (1) та функціоналізованого ацетилацетонатом *Кобальту* (III) (2).

Отже, ЕПР-спектроскопічні дані дають підстави зробити припущення про радикальний механізм полімеризації ацетилацетонатом *Кобальту* (III) “від поверхні” субстрату.

Щоб визначити природу адсорбції ацетилацетонату *Кобальту* (III) на поверхні оксиду *Алюмінію* вивчалася термодинаміка його рівноважної адсорбції при різних температурах (20, 30 і 40°C) (див. рис. 3).

В табл. 1 подано розраховані значення параметрів модифікованого рівняння *Ленгмюра*, теплота та ентропія адсорбції ацетилацетонату *Кобальту* (III) на поверхні Al_2O_3 .

Таблиця 1

Обчислені значення параметрів модифікованого рівняння *Ленгмюра*, теплоти та ентропії адсорбції ацетилацетонатів перехідних металів на поверхні оксиду *Алюмінію*

Комплекс	$t, ^\circ C$	$a_m, \text{ моль/г}$	$b, \text{ л/моль}$	$Q_A, \text{ кДж/моль}$	$DS/R, \text{ ум. од.}$
$Co(acac)_3$	20	$5,5 \times 10^{-5}$	2820	95,0	-36,9
	30	$6,5 \times 10^{-5}$	520		
	40	$7,1 \times 10^{-5}$	240		

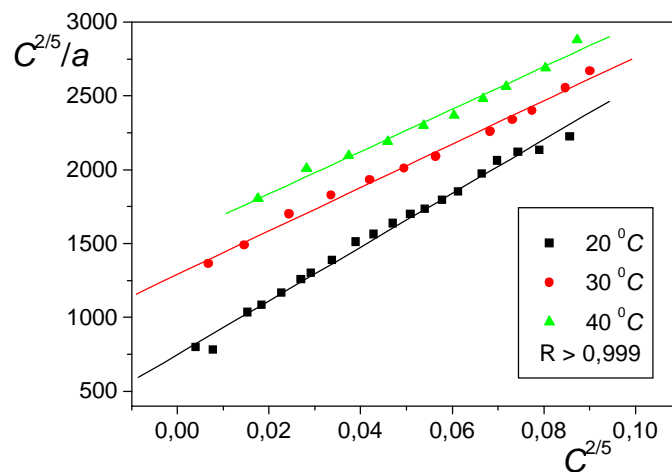


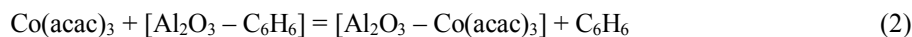
Рис. 3. Анаморфози ізотерм адсорбції *Кобальт (III)* ацетилацетонату в координатах модифікованого рівняння *Ленгмюра*.

З врахуванням наведених в табл. 1 даних можна припустити, що адсорбція ацетилацетонату *Кобальту (III)* відбувається внаслідок утворення координаційного зв'язку між поверхневими групами оксиду *Алюмінію* та молекулою ацетилацетонату.

З метою підтвердження комплексоутворення між молекулою ацетилацетонату *Кобальту (III)* та оксидом *Алюмінію* розраховано термодинамічні параметри його взаємодії з поверхнею (кластер γ -*Алюмінію* $Al_{16}O_{32}$ вибраний як модельний) і окремою молекулою оксиду *Алюмінію* (див. реакції (1) і (2)) з використанням напівемпіричного методу *PM6*, який входить до програми для квантово-хімічних обчислень *MOPAC*.



$$\Delta H_p = -60 \text{ кДж/моль.}$$



$$\Delta H_p = -220 \text{ кДж/моль, } \Delta S = -47 \text{ Дж/моль К} = -5,6 \Delta S/R.$$

Значення термодинамічних параметрів індивідуальних речовин подано в табл. 2.

Варто зазначити, що проведені квантово-хімічні обчислення дуже спрощені і не відображають картини загалом. Однак отримані значення для ентальпії та ентропії реакції наближені до експериментально отриманих, що свідчить на користь припущення про утворення координаційного зв'язку між молекулою ацетилацетонату *Кобальту (III)* та поверхневими групами оксиду *Алюмінію*.

Результати проведення полімеризації метилметакрилату “від поверхні” Al_2O_3 , попередньо функціоналізованої ацетилацетонатом *Кобальту (III)*, показано на рис. 4 і в табл. 3.

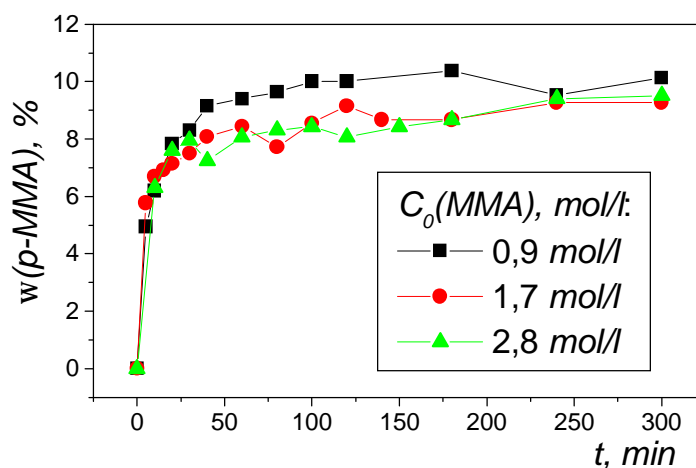


Рис. 4. Кінетичні криві полімеризації *MMA* від поверхні оксиду *Алюмінію*, попередньо функціоналізованого β -дикетонатом *Кобальту* (**III**) при різних початкових концентраціях *MMA*. Температура 80°C , розчинник – бензол. ω – кількість *поліMMA* на поверхні Al_2O_3 , % мас.

Кінетика полімеризації *MMA* від поверхні Al_2O_3 , яка функціоналізована β -дикетонатом *Кобальту* (**III**), виявила, що основна кількість полімеру утворюється впродовж 1 години, причому в об'ємі реакційної суміші полімеру не виявлено. Це дає змогу зробити припущення, що полімеризація проходить через стадію адсорбції мономера на поверхні з подальшим ростом ланцюга. Як видно з рис. 4, початкова концентрація *MMA* не впливає на кінетику полімеризації метакрилового мономера від поверхні субстрату. Це означає, що порядок реакції полімеризації за мономером нульовий.

Таблиця 3

Кількість прищепленого полімеру “від поверхні” за різних умов проведення полімеризації

Мономер	Кількість адсорбованого $\text{Co}(\text{acac})_3$, моль/г	Розчинник	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Кількість прищепленого полімеру, моль/г	Середня обчислена довжина ланцюга, \bar{N}
<i>MMA</i>	$5,0 \times 10^{-5}$	бензол	80	$8,4 \times 10^{-4}$	≥ 17
<i>MMA</i>	$5,0 \times 10^{-5}$	бензол	60	–	–
<i>MMA</i>	0	бензол	80	–	–

Відповідно до наведених даних нефункціональна поверхня Al_2O_3 не ініціює полімеризацію метилметакрилату, отже ініціатором процесу є адсорбований $\text{Co}(\text{acac})_3$. Однак його ініціююча здатність виявляється тільки за досить високих температурах ($> 60^{\circ}\text{C}$).

Якщо припустити, що практично всі адсорбовані комплекси $\text{Co}(\text{acac})_3$ були задіяні як ініціатор за час “насичення” функціоналізованої поверхні Al_2O_3 полімер-

ним шаром, то можна оцінити середню довжину \bar{N} полімерного ланцюга в міжфазовому шарі із співвідношення $\bar{N} = w/a$. Обчислені значення \bar{N} подано в табл. 3. Такі низькі значення \bar{N} свідчать про підвищену швидкість обриву ланцюга, що пов'язано з високою щільністю зростаючих макрорадикалів у міжфазовому шарі. Оцінка товщини полімерного шару приводить до значення ≤ 1 нм. Все сказане дає підстави вважати, що результатом модифікації функціональної поверхні Al_2O_3 є утворення короткої і густої полімерної "щітки".

Аналіз вмісту полімеру в розчині засвідчує, що конверсія мономеру в ньому не перевищує 0,1 %. Отже, процес полімеризації чітко локалізується у міжфазовому шарі.

Як засвідчує аналіз літератури [21–24], класичну схему реакції ініціювання полімеризаційних процесів β -дикетонатами перехідних металів можна подати [16] як

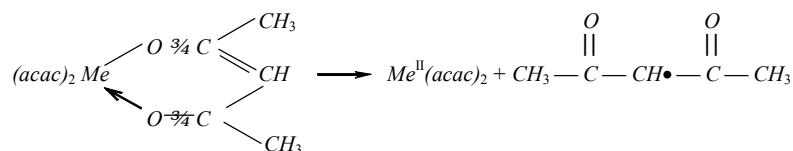
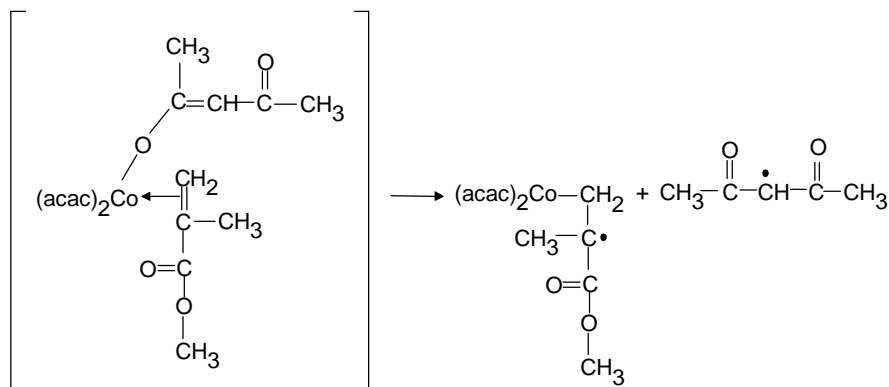


Схема 1. Класична схема ініціювання полімеризаційних процесів β -дикетонатами перехідних металів.

Однак факт відсутності полімеру в розчині при полімеризації метилметакрилату від поверхні функціоналізованого ацетилацетонатом Кобальту (III) субстрату свідчить про те, що така схема не є повною і досконалою, тому не може пояснити процеси, які відбуваються за ініціювання полімеризації "від поверхні".

На підставі результатів проведених ЕПР-спектроскопічних досліджень, а також з врахуванням того факту, що в об'ємі реакційної суміші полімеру не виявлено, можна зробити припущення, що адсорбований метилметакрилат утворює з β -дикетонатом Кобальту (III) комплекс типу I:



I

Такий комплекс утворюється внаслідок розриву слабкого координаційного зв'язку $Co-O$, в результаті чого звільняється місце для утворення комплексу з подвійним зв'язком у молекулі метилметакрилату. Далі відбувається рекомбінація отриманого комплексу з розривом подвійного зв'язку метилметакрилату та Туворенням двох радикалів. Відсутність полімеру в розчині дає підстави припускати, що саме метакриловий радикал відповідає за ріст полімерного ланцюга від поверхні, а ацетилацетонатний радикал у розчині малоактивний і не вносить помітного вкладу в процес полімеризації.

ВИСНОВОК:

Як засвідчили наведені результати досліджень, функціоналізація поверхні неорганічних мікрочастинок адсорбованими β -дикетонатами перехідних металів є ефективним способом її подальшої модифікації полімеризацією "від поверхні", а самі адсорбовані β -дикетонати – ініціатори процесу полімеризації. Такий метод можна застосовувати для вирішення різноманітних технологічних проблем у мікроелектроніці, оптиці, медицині та інших галузях науки і техніки.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Minko S.* Grafting on solid surfaces: "Grafting to" and "grafting from" methods // In: *Polymer Surfaces and Interfaces* / Ed.: M. Stamm. – Springer: Berlin, Heidelberg. – 2008. – Ch. 11. – P. 215–234.
2. *Xuezhen Shi, Weizhuang Cheng, Zhixiang Lu, Qiangguo Du, Yuliang Yang* Synthesis of Graft Copolymer of Styrene and Acrylonitrile onto Poly (Butyl Acrylate) by Using Polymeric Peroxide // *Polymer Bulletin*. – 2002 – Vol. 48. – P. 389-396.
3. *Tsyalkovsky V., Klep V., Ramaratnam K., Lupitsky R., Minko S., Luzinov I.* Fluorescent Reactive Core-Shell Composite Nanoparticles with A High Surface Concentration of Epoxy Functionalities // *Chemistry of Materials*. – 2008. – Vol. 20, №1. – P. 317–325.
4. *Низельский Ю.Н.* Каталитические свойства β -дикетонатов // – Киев: Наук. думка, 1983.
5. *Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Дувакина Н.И.* Механизм полимеризации и сополимеризации винильных мономеров в присутствии ацетилацетонатов металлов // В сб. тр. "Хим. технолог., свойства и применение пластмасс". – 1976. – Вып. II. – С. 11–18.
6. *Липатова Т.Э., Низельский Ю.Н.* Комплексообразование и механизм катализа реакции образования уретанов β -дикетонатами меди // В кн. "Успехи химии полиуретанов". – Киев: Наук. думка, 1972. – С. 214-244.
7. *Сычев А.Я., Рейбель И.М., Стоянова Н.И.* Кинетика жидкофазного окисления изопропилбензола в присутствии координационных соединений и переходных металлов с β -дикетонами. // *Журн. физ. химии*. – 1970. – Т. 44, Вып. 9. – С. 2419-2420.
8. *Мартельянов В.С., Денисов Е.Т.* Окисление спиртов ацетилацетонатом трехвалентного кобальта // *Журн. физ. химии*. – 1966. – Т. 40, Вып. 9. – С. 2315-2316.
9. *Ямпольская М.А., Аблов А.В., Давыдова С.Л., Платэ Н.А.* Каталитические свойства ацетилацетонатов некоторых металлов в реакции перэтерификации // *Кинетика и катализ*. – 1969. – Т. 10, Вып. 6. – С. 1382-1384.
10. *Луницький Р., Базиляк Л., Гафійчук Г., Медведєвських Ю.* β -Дикетонати перехідних металів як ініціатори фотоініційованої полімеризації монометакрилатів // Зб. тез ІХ наукової конференції "Львівські хімічні читання", 21–23 травня, 2003 р. м. Львів, Україна. – 2003. – С. Ф3.

11. *Киця А.Р., Базыляк Л.И., Хованец Г.И., Медведевских Ю.Г.* Стационарная и нестационарная кинетики полимеризации олигоэфиракрилата МГФ-9 в присутствии β -дикетоната марганца // 36. Тез Міжнародної конференції “Сучасні проблеми фізичної хімії”, 30 серпня – 2 вересня 2004 р. м. Донецьк, Україна. – 2004, – С. 76.
12. *Гафійчук Г.В., Луницький Р.М., Киця А.Р., Базыляк Л.И., Медведевських Ю.Г.* Кінетичні закономірності фотоініційованої полімеризації гліцидилметакрилату в присутності β -дикетонатів перехідних металів // 36. Тез X наукової конференції “Львівські хімічні читання”, 25 – 27 травня, 2005 р. м. Львів, Україна. – 2005, – С. Ф44.
13. *Киця А., Голдак О., Базыляк Л., Хавунко О., Медведевських Ю.* Вплив кобальт (III) ацетилацетонату на кінетику фотоініційованої полімеризації гліцидилметакрилату // 36. Тез XI наукової конференції “Львівські хімічні читання”, 30 травня – 01 червня, 2007 р. м. Львів, Україна. – 2007. – С. Ф18.
14. *Голдак О.С., Киця А.Р., Базыляк Л.И., Медведевських Ю.Г.* Кінетика фотоініційованої полімеризації монометакрилатів в присутності Кобальт (III) ацетилацетонату // Збірник тез XI Української Конференції з високомолекулярних Сполук. 01 – 05 жовтня, 2007 р. м. Дніпропетровськ, Україна. – 2007. – С. 109.
15. *Bamford C.H., Ferrar A.N.* Photoinitiation of polymerization by Manganese III chelates // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1972. – Vol. 1, № 68. – P. 1243.
16. *Prabha R., Nandi U.* Mechanism of Initiation of Polymerization by Ferric Acetylacetonate // Polymers Letters Edition. – 1976. – Vol. 14. – P. 19-22.
17. *Kytsya A.R., Bazylyak L.I., Medvedevskikh Yu.G.* Synthesis and Properties of Copolymers Based on Hexafluoropropene and Acrylic Monomers // Book of Abstracts of the V Polish-Ukrainian Conference “Polymers of Special Applications”, 17 – 19 June, 2008, Radom – Święta Katarzyna, Poland. – 2008. – P. 51
18. *Роцупкин В.П., Батурина А.А., Березин М.П., Кузаев А.И., Кирюхин Д.П.* Реакция каталитической передачи цепи в синтезе макрономеров и разветвленных полифункциональных олигомеров: итоги и перспективы исследований // Материалы IX Международной конференции “Олигомеры–2005”. Москва, Черногловка, Одесса. 2005.
19. *Вайсбергер Л., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители // М.: Иностран. литер-ра. – 1958. – 250 с.
20. *Химический энциклопедический словарь // Сост. И. Л. Кнунянц / М.: Иностран. лит. – 1983.*
21. *Zafar M., Yousufzai A., Ruqia Mahmood, Ali Hussain S.* Co(II) acetylacetonate-initiated polymerization of methyl methacrylate // Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry. – 1972. – Vol. 10, № 5. – P. 1539-1542.
22. *Ravikumar L., Ramarajan K., Venkatarao K.* Polymerization of methyl methacrylate with cobalt acetylacetonate-diethyl zinc catalyst system // Journal of Polymer Science. Part A. Polymer chemistry. – 1995. – Vol. 33, № 13. – P. 2113-2117.
23. *Kalyanam N., Gandhi V. and Sivaram S.* Acrylonitrile copolymers using cobalt acetylacetonate-triethylaluminum initiator system // Polymer Bulletin. – 1984. – Vol. 11, № 2. – P. 105-108.
24. *Dobrzynski P., Pastusiak M., Bero M.* Less toxic acetylacetonates as initiators of trimethylene carbonate and 2,2-dimethyltrimethylene carbonate ring opening polymerization // Journal of Polymer Science. Part A. Polymer chemistry. – 2005. – Vol. 43, № 9. – P. 1913-1922.

SUMMARY

Andry KYTSYA, Liliya BAZYLYAK, Yury MEDVEDEVSKIKH

ADSORBED β -DIKETONATES OF THE TRANSITION METALS AS INITIATORS OF THE POLYMERIZATION "FROM THE SURFACE"

*Oxidizing Process Chemistry Division Physical Chemistry of Combustible Minerals Department
L. M. Lytvynenko Institute of Physical Organic Chemistry & Coal Chemistry NAS of Ukraine,
Naukova Str., 3a, 79060 Lviv, Ukraine
e-mail: bazylyak.L.I@nas.gov.ua; hov_vfh@ukr.net*

Among the main approaches to the development of the thin polymeric layers on the molecular level is the previous surface functionalization by fixation on it the reactive groups, which can be able to provide the polymeric molecules grafting to the surface. In reference there are known a number of methods with the description of grafting techniques of different (peroxy, hydroxy-, epoxy- and etc.) reactive groups to the surface. At the same time, in reference practically is absent the information as to coordinating compounds under this aspect, in particular as to β -diketonates of transition metals, which attract the researchers attention due to their ability to catalyze the different chemical processes. On the other hand, the unique properties of the β -diketonates of transition metals (in particular, the chain transfer reaction) permit to regulate the length of the grafted polymeric chain that makes possible a development of the new methods of controlled synthesis of grafted polymeric layers on different surfaces. Among the all known β -diketonates Cobalt (III) acetylacetonate $\text{Co}(\text{acac})_3$ is the best initiator of the radical polymerization and also can be used as the catalyst of the oxidative processes. The purpose of the presented work was to determine the functionalization regularities for the substrates inorganic microparticles (on example of Al_2O_3) via adsorption on their surface of acetylacetonates transition metals (using the Cobalt (III) acetylacetonate), to determine their initiating ability under interface polymerization, and also to investigate the thermal stability of obtained polymeric layers. As a result, it was firstly shown, that the β -diketonates of transition metals, in particular Cobalt (III) acetylacetonate, is high-effective initiators of polymerization for methylmethacrylate and 2-hydroxyethylmethacrylate "from the surface" of substrate. It was proposed the initiation mechanism for radical polymerization of monomers from the surface of modified substrate previously functionalized by acetylacetonates transition metals. It was studied the thermal stability of products, immobilized on the substrate surface of Al_2O_3 . As the obtained results showed, the functionalization of surface of inorganic microparticles by adsorbed β -diketonates of transition metals is an effective method of its following modification via polymerization "from surface", and the adsorbed β -diketonates – are initiators of the polymerization process. Such method can be applied for solution of different technological problems in microelectronics, optics, medicine and ect.

Key words: β -diketonates (acetylacetonates) of transition metals, functionalization of surface, adsorption.

РЕЗЮМЕ

Андрей КИЦЯ, Лилия БАЗЫЛЯК, Юрий МЕДВЕДЕВСКИХ

АДСОРБИРОВАННЫЕ β -ДИКЕТОНАТЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ИНИЦИАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ "ОТ ПОВЕРХНОСТИ"

*Отдел химии окислительных процессов Отделения ФХГИ ИнФОВУ НАН Украины,
ул. Наукова, 3а, 79060 г. Львов, Украина
e-mail: bazylyak.L.I@nas.gov.ua; hov_vfh@ukr.net*

Впервые предложен метод получения функционализированных и модифицированных микро- и наночастиц адсорбцией на их поверхности β -дикетонатов переходных металлов. Показано, что β -дикетонаты переходных металлов, в частности ацетилацетонат Кобальта (III), можно использовать в качест-

ве эффективных инициаторов полимеризации “от поверхности” субстрата. Предложен механизм иницирования радикальной полимеризации мономеров от поверхности субстрата предварительно функционализированной ацетилацетонатами переходных металлов.

Ключевые слова: β -дикетонаты (ацетилацетонаты) переходных металлов, функционализация поверхности, адсорбция, полимеризация “от поверхности”.

Надійшла 03.02.2010.
Після доопрацювання 17.02.2010.
Прийнята до друку 22.02.2010.