

УДК 66.095.265:678.744

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДЛИННОВОЛНОВОГО ВИДИМОГО СВЕТА

*В. И. Косяков, Б. В. Макушкин*

В последнее время появился ряд работ, посвященных фотополимеризации в полихроматическом видимом свете, сенсибилизированной красителями [1—3]. Идея использования для полимеризации длинноволнового видимого света требует для своей реализации иных механизмов фотоинициирования, чем в случае инициирования УФ-излучением. Энергии кванта видимого света недостаточно для раскрытия двойной связи в мономере или для разложения на радикалы обычных фотоинициаторов. Одной из возможностей осуществления фотополимеризации под действием длинноволнового видимого света является использование красителей для сенсибилизации реакционных систем [4]. Роль красителя — сенсибилизатора может быть различной: в одних случаях при поглощении света краситель претерпевает фотохимическое превращение, промежуточным продуктом которого являются активные радикалы (семихиноны), вызывающие инициирование полимеризации; в других случаях красители передают поглощенную ими световую энергию мономеру или обычному инициатору.

Во всех упомянутых выше работах влияние длины волны излучения и температуры на процесс фотополимеризации не исследовалось. В литературе содержатся довольно противоречивые высказывания по поводу влияния температуры на различного рода фотополимеризацию. Так, авторы [5] считают, что температура в широких пределах не влияет на первичный процесс фотоинициирования. Они же в другом месте этой же работы предполагают, что если поглощенная молекулой световая энергия недостаточна для осуществления диссоциации, повышение температуры может позволить определенной доле молекул возместить этот недостаток за счет тепловой энергии. Последнее соображение представляется нам более правильным, тем более, что такая же точка зрения хорошо обоснована в работе [6]. Решающую роль в механизме сенсибилизации, очевидно, будет играть природа красителя, причем наиболее эффективным должно быть облучение светом с длиной волны, соответствующей максимальному поглощению красителя, независимо от механизма сенсибилизации.

Имея в виду вышесказанное, мы провели в данной работе изучение влияния температуры и длины волны света на фотополимеризацию неокрашенного и окрашенного двумя различными красителями метилметакрилата (ММА).

**Экспериментальная часть**

В работе была использована светосильная установка, состоящая из двух идентичных осветителей, между которыми располагалась термостатируемая кювета для ампул с образцами. Каждый осветитель содержал кинопроекторную лампу мощностью 750 вт, конденсор и набор светофильтров. Светофильтры выделяли четыре участка видимого спектра: 360—430, 460—550, 500—610 и 580—720 мк. Термостатирующее

устройство позволяло поддерживать температуру с точностью  $\pm 0,5^\circ$  в интервале от 20 до  $50^\circ$ . Возможность локальных перегревов образцов за счет поглощения света исключалась применением тонкослойных ампул, что обеспечивало малое поглощение в образце при хорошем теплоотводе. Количество поглощенной образцом энергии измеряли специальным для этой цели фотокалориметром. Экспозиция во всех случаях составляла 120 мин. Все образцы вакуумировали. Степень конверсии мономера определяли гравиметрическим методом. В мономер всегда добавляли инициатор — 1 вес.-% перекиси третичного бутила. Этот инициатор фотохимически неактивен в использованных участках спектра. Непосредственно перед проведением эксперимента очищенный предварительно ММА подвергали перегонке. Чистоту использованных в работе веществ проверяли по показателю преломления и температуре кипения. Для ММА мы получали  $n_D^{20}$  1,4134, т. кип.  $100^\circ$ , для перекиси третичного бутила  $n_D^{20}$  1,3894 и т. кип.  $111^\circ$ .

### Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1, *a* и *б* приведены результаты фотополимеризации ММА неокрашенного и окрашенного двумя различными красителями: метиленовым голубым (класс тиазиновых красителей) и жирорастворимым темно-красным (класс полиазокрасителей). Спектры поглощения этих красителей, растворенных в мономере, приведены на рис. 2. Образцы облучали в полосе поглощения красителей при четырех различных температурах. Каждая точка на графике представляет собой конверсию мономера, вычисленную как среднее арифметическое значение серии из пяти образцов, за вычетом конверсии «темнового» образца. В приведенных результатах не учтено то обстоятельство, что в различных участках спектра образец поглощает различную энергию. Если предположить, что скорость фотопо-

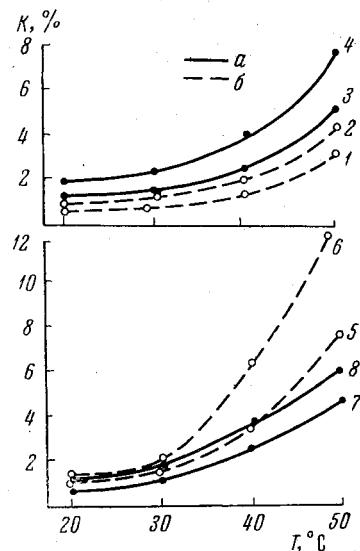


Рис. 1. Влияние температуры на степень конверсии ( $K$ ) окрашенных (*a*) и неокрашенных (*б*) мономеров:

3, 4 — краситель метиленовый голубой; 7, 8 — краситель жирорастворимый темно-красный. Области спектра облучения ( $\Delta\lambda, \text{ммк}$ ): 1, 3 — 580—720; 2, 4 — 500—610; 5, 7 — 460—550; 6, 8 — 360—430

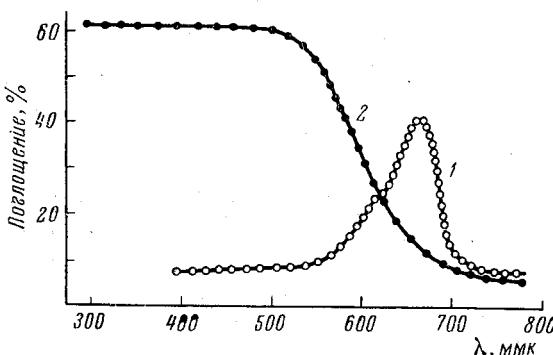


Рис. 2. Спектры поглощения окрашенных образцов:

1 — метиленовый голубой, концентрация  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  
2 — жирорастворимый темно-красный, концентрация  $6 \cdot 10^{-5}$  моль/л

лимеризации пропорциональна корню квадратному из интенсивности света ( $I$ ) [7], что было проверено нами экспериментально, то удобные для анализа результаты мы получим, если отнесем  $K$  к  $\sqrt{I_{\log}}$ , где  $K$  — конверсия (%), пропорциональная, в нашем случае, скорости брутто-реакции. Обработанные таким способом зависимости степеней конверсии от температуры для различных участков спектра облучения приведены на рис. 3, *a* и *б*.

Для области спектра 580—720 мкм изучали влияние концентрации метиленового голубого на выход реакции фотополимеризации. Результаты эксперимента приведены на рис. 4. Эти данные также были обработаны с учетом разного поглощения образцов, содержащих различное количество красителя. Обработка сводилась к умножению степени конверсии на соответствующий коэффициент. Для концентрации красителя  $1,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л

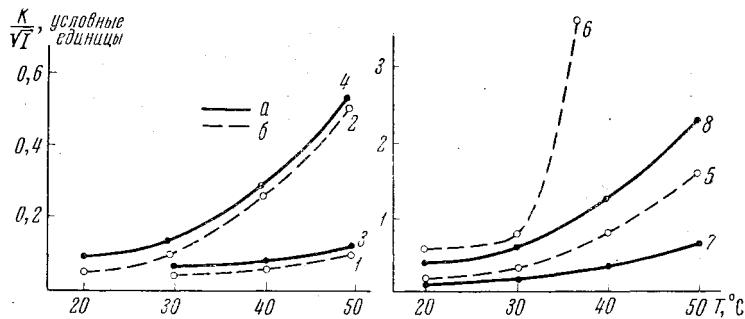


Рис. 3. Влияние температуры на приведенную степень конверсии окрашенных (а) и неокрашенных (б) мономеров:

3, 4 — краситель метиленовый голубой; 7, 8 — краситель жирорастворимый темно-красный. Области спектра облучения ( $\Delta\lambda$ , мкм): 1, 3 — 580—720; 2, 4 — 500—610; 5, 7 — 460—550; 6, 8 — 380—430

коэффициент был принят равным единице. Для других концентраций он выбирался равным  $\sqrt{S_1 / S_i}$ , где  $S_1$  — площадь под кривой поглощения, заключенной между 580 и 720 мкм при концентрации красителя  $1,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л, а  $S_i$  — площадь под аналогичной частью кривой поглощения для  $i$  концентрации.

Несмотря на сравнительно малую энергию термического разрыва связи О—О [8], возможность активации молекулы перекиси третичного бутила квантом длинноволнового видимого света, казалось бы, исключена, так как полоса поглощения этого инициатора лежит в основном в области ближнего ультрафиолета. Однако приведенные на рис. 1 данные о фотополимеризации неокрашенного мономера, содержащего 1% перекиси третичного бутила, свидетельствуют об обратном. Несмотря на то, что энергия кванта в используемой спектральной области в два раза меньше требуемой, фотоинициирование полимеризации все же происходит, хотя для этого необходимо некоторое повышение температуры. При этом практически исключена возможность термоинициирования за счет разогрева образца поглощаемым светом,

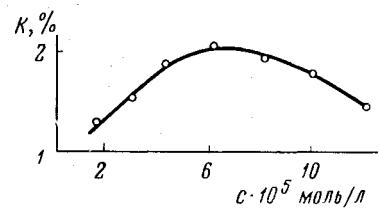


Рис. 4. Зависимость степени конверсии (К) ММА от концентрации метиленового голубого. Время облучения — 3 часа, 40°

так как величина подводимой световой мощности очень мала (единицы милливатт). Против возможности термополимеризации свидетельствует также и тот факт, что при изменении температуры от 30 до 50° увеличение скорости термодолимеризации MMA происходит всего в 1,6 раза [9], тогда как в наших экспериментах влияние температуры (см. рис. 1) гораздо более сильно.

Можно предположить, что в нашем случае имеет место антистоксовское поглощение и пополнение недостающей энергии поглощаемого кванта за счет запаса колебательной энергии скелета молекулы инициатора. Такая трактовка сенсибилизации фотохимических реакций к длинноволновому свету была обоснована для некоторых других реакций [6].

Прибавление к мономеру красителя и увеличение тем самым количества поглощаемого системой света не всегда вызывает увеличение выхода

полимеризации. Так, подкрашивание реакционной системы красителем жирорастворимым темно-красным явно уменьшает скорость фотополимеризации при прочих равных условиях по сравнению с неокрашенным мономером. Напротив, использование метиленового голубого приводит к заметному увеличению выхода полимеризации (рис. 1, а). Рассмотрение кривых, приведенных на рис. 3, а, позволяет сделать некоторые выводы о механизме сенсибилизации в этом случае. Каждая единица поглощенной красителем энергии вызывает почти такое же увеличение выхода полимера, как и непосредственное поглощение этой же энергии неокрашенной реакционной системой. Однако для неокрашенных систем, ввиду их меньшей экстинкции для поглощения такого же количества света требуется существенно большая экспозиция. Процесс полимеризации окрашенной системы не сопровождался выцветанием красителя. Вышесказанное позволяет предположить, что в данном случае краситель не является инициатором полимеризации, а осуществляет только передачу поглощенной энергии фотохимически неактивному инициатору. Однако из данных опытов не представляется возможным выяснить механизм передачи энергии.

Наличие максимума на кривой зависимости выхода (брutto-скорости) полимеризации от концентрации красителя (рис. 4) может быть объяснено конкуренцией двух различных процессов. С одной стороны, увеличение концентрации красителя приводит к увеличению количества поглощаемой образцом энергии и тем самым к увеличению эффективности фотоинициирования. С другой стороны, известно [1], что при высоких концентрациях метиленового голубого этот краситель является ингибитором полимеризации.

### Выводы

1. На основании приведенных в работе экспериментальных данных можно считать установленным, что фотополимеризация метилметакрилата с обычным термоинициатором (перекисью третичного бутила) возможна под действием облучения длинноволновым видимым (красным) светом.

2. Повышение температуры реакционной системы значительно увеличивает скорость фотополимеризации в исследованной области спектра.

3. Скорость полимеризации метилметакрилата под действием длинноволнового видимого света значительно возрастает при использовании в качестве сенсибилизатора красителя метиленового голубого. Скорость брутто-реакции оказывается пропорциональной корню квадратному из интенсивности поглощенного света.

Ленинградский политехнический  
институт им. М. И. Калнина

Поступила в редакцию  
23 I 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Hsia Chen, J. Polymer Sci., A3, 1107, 1965.
2. S. Chaberek, R. J. Allene, A. Sheppard, J. Phys. Chem., 69, 2842, 1965.
3. Ai. Vatanabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1562, 1962.
4. G. Oster, Nature, 173, 300, 1954.
5. В. Нойес, В. Бекельхайд, Методы фотохимического синтеза органических веществ, Изд-во иностр. лит., 1951.
6. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей и родственных органических соединений, Изд-во АН СССР, 1947.
7. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 18, 294, 1944.
8. В. И. Веденеев и др., Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, Справочник, Изд-во АН СССР, 1962.
9. G. Schulz, G. Henrici-Olive, S. Olive, Z. Phys. Chem., 27, 1, 1961.

PHOTOPOLYMERIZATION OF METHYLMETHACRYLATE  
CAUSED BY LONG-WAVE VISIBLE LIGHT  
*V. I. Kosyakov, B. V. Makushkin*

Summary

Photopolymerization of undyed and dyed with two different dyes methylmethacrylate has been studied in four overlapping regions of visible light from 360 to 720 mm. Photopolymerization of undyed methylmethacrylate with hert.butyl peroxide caused by visible light can be carried out. Sensitizing ability of two dyes and mechanism of sensitizing have been studied.