

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1968

Том (A) X

№ 10

УДК 66.095.26:678.744

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА,  
СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ФОТОВОССТАНДИЛАЮЩИМСЯ  
КРАСИТЕЛЕМ

*В. В. Гаврилов, В. И. Косяков*

Ранее [1—3] мы сообщали о сенсибилизированной красителями фотополимеризации метилметакрилата (ММА). В работе [1] приведена классификация возможных механизмов сенсибилизирования фотополимеризации к длинноволновому видимому свету. Малая эффективность сенсибилизации фотополимеризации MMA системой: краситель метиленовый голубой (МГ) — перекись третичного бутила побудила нас попытаться осуществить фотополимеризацию MMA по другому возможному механизму, а именно, за счет образования под действием света активных радикалов из молекул красителя. В работах [4, 5] было показано, что в водных растворах с определенным pH некоторые тиазиновые красители в сочетании со слабыми восстановителями способны инициировать полимеризацию под действием красного света. Очевидно, представляет интерес исследовать сенсибилизированную по фотовосстановительному механизму полимеризацию водорастворимых мономеров. Для этой цели мы выбрали уже исследовавшиеся нами ранее [1, 2] мономер MMA и краситель МГ, а в качестве восстановителя использовали триэтаноламин (ТЭА).

Экспериментальная часть

Осветитель, использованный в работе, ничем не отличался от описанного ранее [2]. С помощью фильтров выделялся участок спектра от 500 до 720 мкм, в котором расположена полоса поглощения МГ. Полимеризацию проводили в массе в невакуумированных кюветах при  $30 \pm 0,1^\circ$ . Через реакционную смесь в процессе облучения периодически продували воздух для окисления непрореагировавшей с мономером лейкоформы красителя в исходное состояние. Отфильтрованный и просушенный воздух поступал в реакционные сосуды через капилляры диаметром  $\sim 1$  мм; скорость продувания могла изменяться от 0,01 до 0,1 мл/сек. Продувание осуществлялось циклами по 30 сек. через каждые 5 мин. Изменение интенсивности продувания воздуха в указанных пределах практически не отражалось на валовой скорости фотополимеризации. В пробных опытах без продувания воздуха мы наблюдали быстрое ( $\sim$  за 5 мин.) выцветание красителя при плохо воспроизводимой кинетике полимеризации. Оценки количества растворенного в мономере кислорода показали, что при полученных скоростях выцветания красителя, реакция образования семихинонов из окрашенной формы МГ будет происходить с замедлением. Периодическое продувание воздуха обеспечивало окисление лейкоформы до окрашенной формы МГ, и, таким образом, поддерживалась приблизительно постоянная скорость инициирования; воспроизводимость результатов при этом повышалась. Реакции образования перекисей MMA [6, 7] и их влияние на кинетику полимеризации, при полученных в нашей системе скоростях инициирования, имели, по-видимому, малый вес.

В качестве реакционных сосудов в работе использовали кварцевые прямоугольные кюветы от спектрофотометра СФ-4 с толщиной слоя 1 см. Объем образца составлял 2 мл. Контроль за выцветанием осуществляли измерением поглощения в образце на длине волны 665 мкм ( $\lambda_{\text{макс}} \text{МГ}$ ). Конверсию определяли гравиметрически как среднее значение для трех одновременно облучавшихся образцов одинакового

состава. Разброс «внутри» опыта не превышал 1%, а для повторяющихся опытов — 5%. К каждой партии облучавшихся образцов имелся контрольный (защищенный от облучения). При определении выхода полимера вносили поправки на испарение мономера.

Степень чистоты исходных продуктов контролировали по температуре кипения и показателю преломления. Получено: для ММА т. кип. 100°,  $n_D^{20}$  1,4136, для ТЭА  $n_D^{20}$  1,4850, для муравьиной кислоты т. кип. 100,5°,  $n_D^{20}$  1,3714. Для спектроскопических измерений и определения молекулярного веса полимер подвергали пятикратному переосаждению. Степень очистки от следов непрореагированного красителя и восстановителя проверяли по спектрам поглощения в видимой и ИК-областях (на приборах СФ-4 и ИКС-14). Средневязкостный молекулярный вес определяли по формуле Хаувинка с константами  $K = 0,468 \cdot 10^4$  и  $a = 0,77$  [8]. Измерение вязкости производили с помощью вискозиметра Убеллода.

## Результаты и их обсуждение

При малых концентрациях восстановителя (меньше  $10^{-2}$  моль/л) полимеризация ММА в сочетании с МГ была недостаточно эффективной. Увеличение концентрации ТЭА приводило к тому, что при освещении система быстро (в течение нескольких секунд) изменяла голубую окраску на красную, причем полимеризовалось лишь незначительное количество мономера. Дальнейшее облучение красной системы не приводило к увеличению выхода полимера. О том, что красная форма МГ не является радикалом, сообщалось в работе [9]. Кроме того, поскольку ТЭА обладает основными свойствами, а семихиноны МГ, образующиеся при облучении красителя, хорошо стабилизируются в щелочной среде [9], то при высоких значениях рН следует ожидать падения инициирующей активности семихинонных радикалов. В связи с этим мы попытались за счет добавления к полимеризующейся системе муравьиной кислоты изменить рН среды (количественных измерений рН (eH) среды мы не производили). Действительно, удалось в сложной системе мономер — спирт — краситель — восстановитель — кислота подобрать такие концентрации компонентов, при которых реакция фотополимеризации под действием облучения красным светом происходила достаточно эффективно.

Фотовосстановительный механизм инициирования полимеризации в этой системе удалось подтвердить следующими экспериментальными данными: 1) в процессе полимеризации система необратимо обесвечивалась, что свидетельствовало о расходе красителя; 2) удалось наблюдать слабо выраженные максимумы в спектре поглощения полимеризующейся системы, которые по своему расположению совпадают с максимумами поглощения радикалов-семихинонов МГ [9]; 3) с помощью спектрофотометрических измерений нами было доказано вхождение в полимерную цепь молекул красителя в виде лейкоформы [3].

Ввиду того, что МГ и ТЭА плохо растворимы в ММА, для введения сенсибилизаторов в полимеризующуюся систему использовали спиртовые растворы красителя и восстановителя. Количество спирта в системе влияло на скорость полимеризации и величину молекулярного веса полимера. На рис. 1, а приведена зависимость выхода полимера при экспозиции 40 мин. (брутто-скорости) от концентрации пропилового спирта в системе. При малых концентрациях спирта, ТЭА, как показали микроскопические наблюдения, находился в эмульгированном состоянии. Этим, по-видимому, объясняется малая скорость полимеризации, так как фотовосстановление красителя могло происходить лишь на поверхности капелек ТЭА. Увеличение концентрации спирта приводило к улучшению контакта краситель — восстановитель, что в свою очередь сказывалось на скорости полимеризации. Предложенное объяснение влияния концентрации спирта на сенсибилизированную полимеризацию хорошо согласуется с измерениями скорости фотовыцветания системы.

На рис. 1, б представлена зависимость выхода полимера (брутто-скорости) от концентрации красителя. Влияние концентрации красителя под-

робно изучалось в работах [4, 5] по сенсибилизированной фотополимеризации акриламида в водных растворах. В этих работах получены зависимости, аналогичные приведенной на рис. 1, б, но со смещением максимума в область более низких концентраций ( $< 10^{-4}$  моль/л). Падение сенсибилизирующей способности красителя при концентрациях  $> 10^{-4}$  моль/л авторы [4, 5] связывают с образованием ассоциированной формы молекул МГ в водных растворах. Это доказывается возрастанием побочного максимума поглощения при длине волны 610 мкм и уменьшением основного максимума поглощения ( $\lambda_{\text{макс}} = 665$  мкм). Как показало изучение

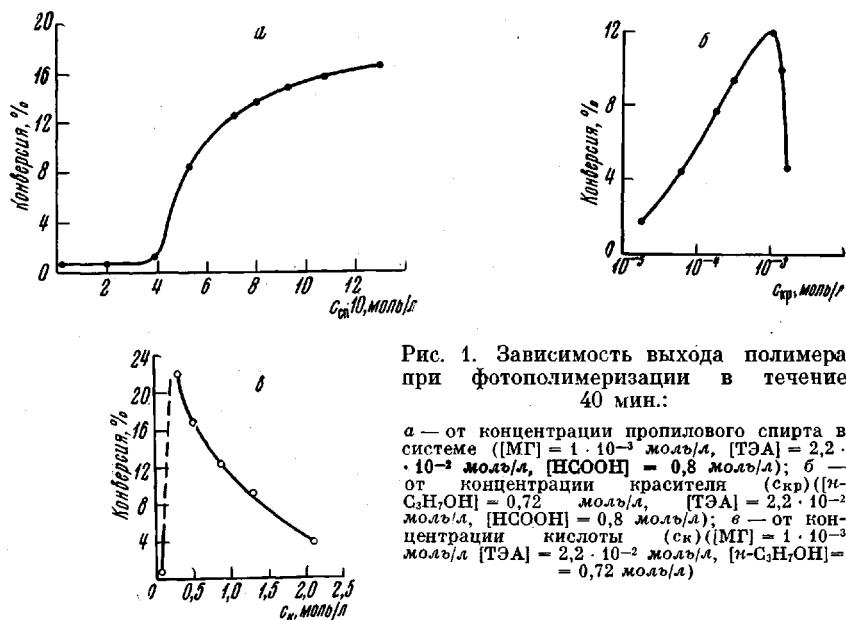


Рис. 1. Зависимость выхода полимера при фотополимеризации в течение 40 мин.:

а — от концентрации пропиленового спирта в системе ( $[M\Gamma] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[T\text{ЭA}] = 2,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[\text{HCOOH}] = 0,8$  моль/л); б — от концентрации красителя ( $C_{\text{крас}}$ ) ( $[n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}] = 0,72$  моль/л,  $[T\text{ЭA}] = 2,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[\text{HCOOH}] = 0,8$  моль/л); в — от концентрации кислоты (с<sub>к</sub>) ( $M\Gamma = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $[T\text{ЭA}] = 2,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}] = 0,72$  моль/л)

спектров поглощения нашей системы, ассоциация молекул красителя отсутствовала вплоть до концентраций  $\sim 10^{-1}$  моль/л. Поэтому резкое падение скорости полимеризации при концентрациях красителя  $> 10^{-3}$  моль/л мы объясняем концентрационной дезактивацией молекул красителя, поглотивших свет. В работе [10] сообщается о появлении концентрационного тушения флюоресценции в глицериновых растворах МГ при концентрациях, начиная с  $10^{-3}$  моль/л, и об одновременном падении выхода реакции фотовосстановления красителя.

Симбатное падение сенсибилизирующей способности красителя и его флюоресценции позволяет предположить, что для сенсибилизации по фотовосстановительному механизму необходимо наличие флюоресцентных свойств у красителя. К этому же выводу приводят рассмотрение номенклатуры красителей, использованных в работах, посвященных сенсибилизированной фотополимеризации [4, 5, 11].

На рис. 2 приведена зависимость выхода полимера и средневязкостного молекулярного веса от концентрации ТЭА в системе при сохранении постоянного еН среды. Авторы не берутся объяснить необычный на их взгляд вид этой кривой. Общий характер зависимости многократно проверяли при различных концентрациях компонентов системы. Обращает на себя внимание симбатное изменение молекулярного веса и выхода (скорости) фотополимеризации как функции концентрации ТЭА. Этот факт становится понятным, если обратиться к данным о выцветании системы. Измерения показали, что выцветание системы за время полимеризации не зависит от концентрации ТЭА, т. е. число молекул красителя, инициирующих полимеризацию при одинаковых условиях облучения, сохраняется постоянным. Этим, очевидно, обусловлено и постоянство числа молекуляр-

ных цепей, вытекающее из симбатности кривых выхода полимеризации и молекулярного веса. Данное объяснение применимо лишь в том случае, если вид молекулярно весового распределения сохраняется для образцов, полученных при полимеризации с различным количеством ТЭА. В этом случае средневязкостный молекулярный вес линейно связан со среднечисленным, который и входит в расчетную формулу для определения числа полимерных цепей.

На рис. 1, в приведена зависимость выхода (скорости) полимеризации от концентрации кислоты в системе, т. е. от  $eH$  среды. В отсутствие кислоты, как уже указывалось выше, скорость полимеризации мала, что связано,

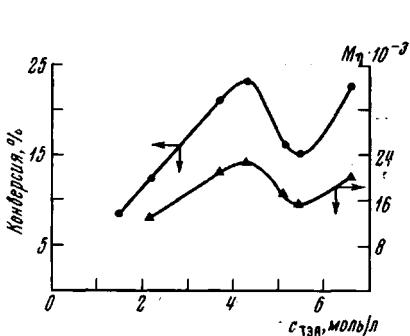


Рис. 2. Зависимость выхода полимера при фотополимеризации в течение 40 мин. и средневязкостного молекулярного веса получающегося продукта от концентрации восстановителя (сTЭA).  $[MГ] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}] = 0,72$  моль/л

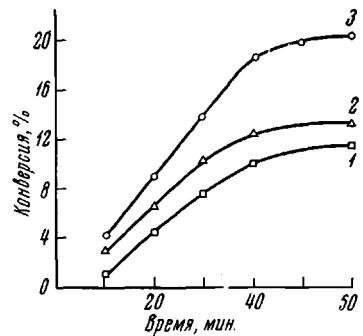


Рис. 3. Кинетические зависимости выхода полимера при фотополимеризации для систем с различным содержанием восстановителя. Состав систем тот же, что и на рис. 2  
Концентрация ТЭА (моль/л): 1 —  $1,5 \cdot 10^{-2}$ ; 2 —  $2,2 \cdot 10^{-2}$ ; 3 —  $3,8 \cdot 10^{-2}$ .

очевидно, с появлением красной формы МГ при освещении системы. По схеме фотовосстановления, предложенной в [12], свет, переводя краситель в возбужденное состояние, освобождает основной электронный уровень, на который молекула может принять электрон с вышележащего уровня восстановителя. При некоторых  $eH$  среды электронный уровень восстановителя может оказаться выше возбужденного уровня красителя. В этом случае краситель становится акцептором электрона без светового возбуждения. В системе с такой парой сенсибилизаторов возможна редокс-полимеризация без участия света. При незначительном ( $\sim 0,1 + 0,2$  моль/л) добавлении муравьиной кислоты в систему мы наблюдали мгновенное выцветание красителя в темноте с образованием довольно значительного количества полимера. По-видимому, это и была редокс-полимеризация. Увеличение концентрации кислоты позволяло осуществить полимеризацию лишь под действием облучения, т. е. по фотовосстановительному механизму. Постепенное падение скорости полимеризации с увеличением содержания кислоты в системе, очевидно, объяснимо с позиций ухудшения редокс-свойств сенсибилизаторов.

На рис. 3 приведены кинетические зависимости выхода полимера для трех составов с различным содержанием ТЭА. Разные уровни насыщения кривых 1, 2 и 3 хорошо согласуются с упомянутым ранее фактом изменения выхода полимера при различных концентрациях ТЭА вследствие изменения молекулярного веса. Низкая чувствительность гравиметрического анализа выхода полимера при малых степенях конверсии и высокие скорости полимеризации не позволили нам произвести точные количественные измерения индукционных периодов. Было замечено лишь уменьшение индукционного периода для образцов состава 1, 2 и 3 по мере увеличения содержания ТЭА.

## Выводы

- Инициирование полимеризации под действием длинноволнового видимого света в системе метилметакрилат — метиленовый голубой — триэтаноламин (при добавлении спирта и кислоты) происходит по фотовосстановительному механизму.
- Изучены зависимости скорости фотополимеризации от концентрации компонентов системы и кинетические характеристики.
- Установлено, что при полимеризации данной системы краситель входит в полимерную цепь в виде лейкоформы, очевидно, как концевая группа [3].

Ленинградский политехнический институт  
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию  
31 V 1967

## ЛИТЕРАТУРА

- И. И. Букин, В. И. Косяков, Высокомолек. соед., **Б9**, 714, 1967.
- В. И. Косяков, Б. В. Макушкин, Высокомолек. соед., **A9**, 2732, 1967.
- В. В. Гаврилов, В. И. Косяков, Высокомолек. соед., **Б9**, 494, 1967.
- C. Hsia Chen, J. Polymer Sci., **A3**, 1107, 1965.
- S. Chaberek, R. J. Allen, A. Shepp, J. Phys. Chem., **69**, 2842, 1965.
- С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., **З**, 1034, 1961.
- Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., **З**, 1187, 1961.
- В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Каллистов, Ж. экспер. и теорет. физики, **26**, 354, 1954.
- Х. Л. Аrvan, В. Е. Холмогоров, Докл. АН СССР, **169**, 365, 1966.
- J. Perrin, M. Chouicoupi, Compt. Rend., **183**, 329, 357, 1926.
- J. E. LuValle, A. Leifer, P. H. Dougherty, M. Korel, J. Phys. Chem., **66**, 2403, 1962.
- А. Н. Теренин, Фотохимия красителей и родственных органических соединений, Изд-во АН СССР, 1947.

---

## POLYMERIZATION OF METHYLMETHACRYLATE SENSITIZED BY PHOTOREDUCED DYE

*V. V. Gavrilov, V. I. Kosyakov*

### Summary

Methylmethacrylate polymerization sensitized by irradiation of dye methylene blue in combination with reducing agent (triethanolamine) with visible light has been studied. Photoreducing mechanism of initiation has been validified. Dependences of polymerization rate on components concentrations are given.

---