

УДК 541(64+14):547.572

**ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ
БЕНЗОФЕНОНА, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ
2-N,N-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНАЗИНОМ**

*Викторова Т. И., Гранчак В. М., Усачева М. Н.,
Дилунг И. И.*

Изучен процесс фотополимеризации бутилметакрилата в тетрагидрофуране, инициируемый 2-N,N-диметиламинофеназином и смесью его с бензофеноном. В последнем случае имеет место явление синергизма. Предполагается, что при инициировании замещенным феназином генерация первичных радикалов осуществляется за счет синглетно-возбужденных комплексов его с мономером. При инициировании смесью инициаторов основными источниками радикалов являются двойные и тройные триплетно-возбужденные комплексы.

Ранее при исследовании инициируемой бензофенонами фотополимеризации виниловых мономеров в пленках было обнаружено значительное ускорение процесса в присутствии феназина и его производных [1]. При этом область спектральной чувствительности системы сдвигалась в сторону больших длин волн, характерных для полос поглощения феназиновых соединений, содержащих различные заместители (CH_3 , OCR , NR_2 , COOR). В этих условиях облучения процесс фотополимеризации в присутствии одного бензофенона не идет вообще, а в присутствии феназина осуществляется с крайне низкой скоростью.

Для выяснения механизма совместного действия феназина и бензофенона, проведено исследование полимеризации бутилметакрилата (М) в растворе.

В качестве фотоинициаторов использовали бензофенон (Б) и 2-N,N-диметиламинофеназин (Ф), характеризующийся длинноволновой полосой поглощения с $\lambda = 510$ нм. Растворителем служил ТГФ, предварительно очищенный от перекисей [2]. После удаления гидрохинона из бутилметакрилата последний перегоняли [3]. Бензофенон очищали перекристаллизацией из этанола; 2-N,N-диметиламинофеназин синтезировали по методу [4], окончательную очистку осуществляли перекристаллизацией из бензола. Изучаемые системы освобождали от кислорода воздуха на высоковакуумной установке до остаточного давления 0,13 Па. Растворы облучали лампой ДКСШ-1000 через светофильтр ЖС-12 в термостате при 26° . Для определения скорости полимеризации использовали дилатометрический метод. Интенсивность издающего света определяли с помощью ферриоксалатного актинометра.

Проведенные опыты показали, что феназин является малоэффективным инициатором, и в изученных условиях скорость фотополимеризации составляет $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·мин⁻¹. При введении бензофенона скорость процесса растет, достигая некоторого максимального значения, после чего снова падает. Влияние концентрации бензофенона на начальную скорость полимеризации бутилметакрилата приведено ниже.

[Б]·10 ³ , моль/л	—	0,5	0,7	0,9	1,0	1,1	1,2	1,5	2,0
$v \cdot 10^4$, моль/л·мин	2,10	2,44	5,05	6,93	7,60	10,00	5,64	4,12	4,10

Дилатометрическое исследование зависимостей начальной скорости фотополимеризации в двойной (Ф+М) и тройной (Ф+Б+М) системах от концентрации инициатора, мономера, активатора и интенсивности падающего света показало, что они в логарифмических координатах представляют собой прямые линии, наклоны которых меняются в присутствии бензофенона (рис. 1). Это означает, что начальная скорость в разной степени зависит от исследуемых параметров в отсутствие и в присутствии бен-

зофенона. Ниже приведены соответствующие выражения начальной скорости фотополимеризации.

$$v_1 = I^{0,32} [\Phi]^{0,57} [M]^{1,0}$$

$$v_2 = I^{0,21} [\Phi]^{1,1} [M]^{1,3} [B]^{1,7}$$

В последнем выражении значение показателя степени при $[B]$ получено с использованием величины наклона восходящей ветви зависимости $\lg v - \lg [B]$.

Из приведенных выражений видно, что скорость полимеризации слабо зависит от интенсивности поглощенного света I . Показатели степени при $[\Phi]$ резко отличаются в рассматриваемых двух случаях. Так, для v_1 он близок к теоретическому значению 0,5 [5], а для v_2 больше единицы. Не-

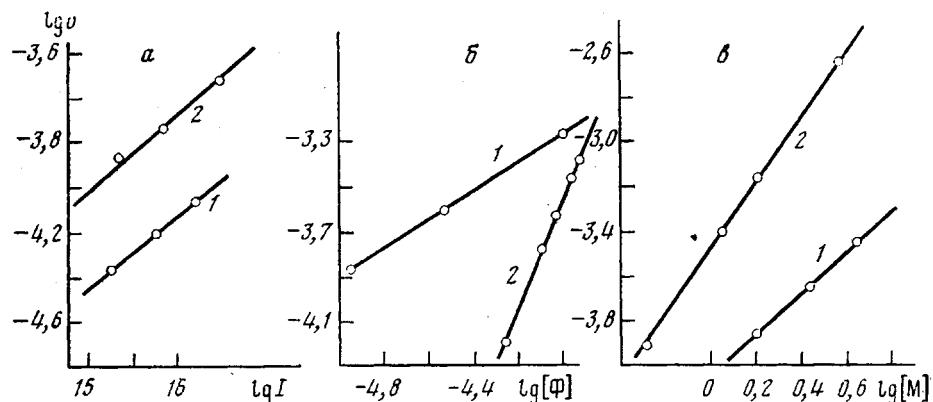


Рис. 1. Зависимости логарифма скорости фотополимеризации бутилметакрилата от логарифма интенсивности падающего света (а), концентраций феназина (б) и мономера (в); 1 — система М+Ф в ТГФ, 2 — система М+Ф+Б в ТГФ

ожиданно высоким оказался и порядок реакции по $[B]$. Нам представляется, что столь резкие отклонения от ожидаемых значений связаны с различным механизмом образования первичных продуктов в системах, содержащих и не содержащих бензофенона.

Для выяснения механизма реакций, лежащих в основе процесса полимеризации бутилметакрилата, изучены спектральные изменения, происходящие в исследуемых системах при облучении. При облучении феназина в ТГФ в течение 3 ч спектр практически не менялся. В присутствии бутилметакрилата спектр поглощения феназина в процессе облучения претерпевает значительные изменения: снижается интенсивность длинноволновой полосы, несколько увеличивается поглощение при $\lambda=360$ нм (рис. 2). Кроме того, появляется новый устойчивый продукт с полосой поглощения $\lambda=425$ нм. Характерной особенностью спектра является наличие в нем изобестической точки при $\lambda=460$ нм. Спектр раствора не меняется в темноте и в присутствии кислорода воздуха. Необходимо отметить, что при облучении раствора феназина в присутствии бензофенона также происходит снижение интенсивности поглощения при $\lambda=510$ нм с появлением той же изобестической точки и наблюдается некоторое увеличение поглощения в области 420—440 нм. В системе, где присутствуют одновременно и бензофенон, и бутилметакрилат, качественные изменения в спектре те же, однако они происходят более эффективно за счет совместного влияния бензофенона и бутилметакрилата (рис. 3).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что феназин не взаимодействует с растворителем при облучении. Спектральные изменения, наблюдаемые в процессе облучения, связаны только с взаимодействием между феназином и бензофеноном или феназином и бутилметакрилатом. Природа этого взаимодействия, по-видимому, одинакова, и в системе происходит образование устойчивого фотопродукта стехиометрического состава. Наиболее вероятно, что взаимодействие феназина как с бензофе-

ионом, так и с бутилметакрилатом происходит за счет аминогруппы феназина. Оно сопровождается уменьшением интенсивности π_{2p} , π -полосы, обвязанной наличию в молекуле Φ ауксохромного заместителя NR_2 . Уже отмечалось выше, что спектральные изменения феназина при совместном действии бутилметакрилата и бензофенона почти не отличаются от таких для одного бутилметакрилата, хотя скорость полимеризации в первом случае в 4 раза больше, чем во втором.

Эти кажущиеся противоречия легко объяснить, если предположить, что механизм первичных процессов, лежащих в основе инициирования,

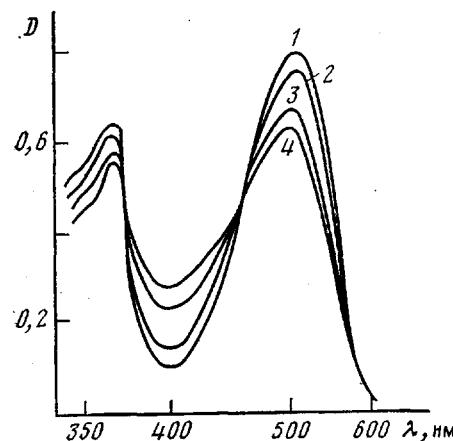


Рис. 2

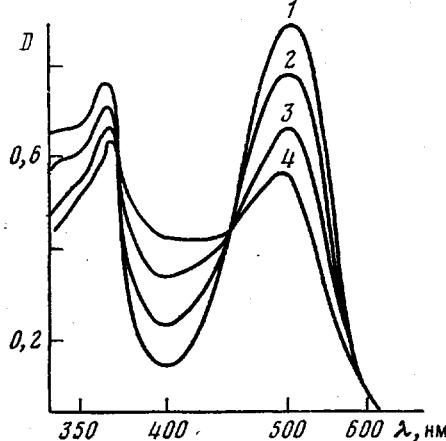


Рис. 3

Рис. 2. Спектры поглощения феназина в смеси с бензофеноном без облучения (1) и при облучении в течение 5 (2), 15 (3) и 50 мин (4); $[\Phi]=3 \cdot 10^{-5}$, $[B]=1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 3. Спектры поглощения феназина в присутствии бутилметакрилата и бензофенона без облучения (1) и при облучении в течение 5 (2), 15 (3) и 50 мин (4); $[\Phi]=3 \cdot 10^{-5}$, $[M]=2,5$, $[B]=1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

различен в отсутствие и в присутствии бензофенона. Естественно принять, что в первом случае первичным фотоактом, обеспечивающим зарождение цепи, является взаимодействие возбужденных молекул феназина с молекулами бутилметакрилата. Действительно, флуоресценция феназина в присутствии добавок бутилметакрилата тушится. Константа скорости тушения порядка $6 \cdot 10^6$ л·моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$. Это свидетельствует в пользу образования синглетно-возбужденных комплексов феназина с бутилметакрилатом. Наряду с этим вполне вероятно образование триплетных эксиплексов феназина с бутилметакрилатом



(I)



Эта схема объясняет причину появления показателя степени 0,57 при $[\Phi]$ в выражении для скорости реакции.

При введении бензофенона, как мы полагаем, может реализоваться другой механизм образования радикалов. Нужно отметить, что исследование спектров поглощения феназина в присутствии бензофенона в области концентраций последнего 10^{-3} – 2 моль/л на спектрофотометре «Hitachi M-356» не обнаружило каких-либо изменений. Не наблюдалось также и тушения флуоресценции феназина в присутствии бензофенона в этой области концентраций. Следовательно, не может происходить образования комплексов феназина с бензофеноном ни в основном, ни в синглетно-возбужденном состояниях феназина.

Можно, однако, допустить, что образование комплексов между феназином и бензофеноном происходит в триплетном состоянии. В этом случае кинетическая схема может быть представлена следующим образом:



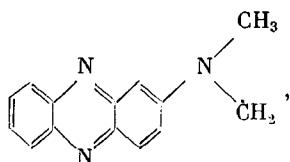
(II)



Схема II позволяет понять выражение для начальной скорости полимеризации v_2 и рост v_2 при введении бензофенона. Так, рассмотрение процессов (4), (8), (10) объясняет высокое значение показателя степени при $[\Phi]$. Более того, схема не противоречит тому факту, что образование комплексов между феназином и бутилметакрилатом происходит в синглетно-возбужденном состоянии. В противном случае, если бы комплексы $(\Phi M)^*$ и $(\Phi B)^*$ образовывались только за счет триплетных молекул феназина, не наблюдалось бы увеличения общего количества первичных радикалов при введении бензофенона в систему и роста скорости фотополимеризации. Поскольку молекулы бензофенона могут взаимодействовать только с триплетно-возбужденными молекулами феназина, естественно допустить, что образование $(\Phi M)^*$ происходит преимущественно в синглетно-возбужденном состоянии феназина.

Для объяснения высоких значений показателей степени при $[B]$ мы допускаем возможность образования тройных комплексов (процессы (3) и (9) в схеме II). Подобного типа комплексы обнаружены в работе [6]. Снижение скорости фотополимеризации при концентрациях бензофенона, больших $1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, как показано выше, по-видимому связано как с образованием большого количества кетильных радикалов BH^\cdot , оказывающих ингибирующее действие за счет обрыва цепи полимеризации [7], так и с протеканием процесса 12 (схема II) при высоких концентрациях бензофенона. Существование тройных комплексов хорошо согласуется с высоким значением показателя степени при $[M]$, поскольку в рамках данной схемы повышается роль мономера в образовании первичных радикалов.

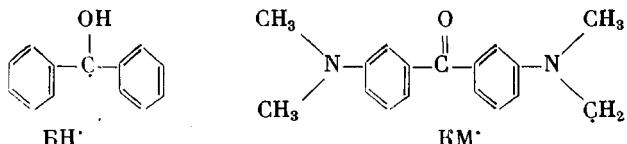
Слабая зависимость скорости полимеризации от интенсивности света в обоих случаях связана с эффектом внутренней фильтрации за счет образующегося при облучении устойчивого соединения с полосой поглощения в области 425 нм. Мы полагаем, что это соединение является продуктом дальнейших превращений радикалов Φ^\cdot .



генерируемых в процессе (3) (схема I) и в процессе (8) (схема II).

Такого типа радикал был обнаружен в работе [8], где исследовалась система, в известной мере аналогичная нашей, состоящая из кетона Михлера (KM) и бензофенона. Было установлено, что возбужденные молекулы

кетона Михлера образуют триплетный эксиплекс с бензофеноном, причем электрон переносится от азота аминогруппы кетона Михлера на C=O-группу бензофенона. Идентификация продуктов распада эксиплекса показала, что они представляют собой кетильный радикал BH^{\cdot} и депротонированный радикал KM^{\cdot} .



В комплексе $(\Phi M)^{\cdot}$ также возможен перенос электрона от атома азота аминогруппы на карбонильную группу бутилметакрилата. Тогда продуктами распада должны являться депротонированный Φ^{\cdot} и протонированный радикал мономера MH^{\cdot} , образованные при переносе атома водорода от метильного углерода на COOR-группу бутилметакрилата. Поскольку в процессе облучения спектр феназина претерпевает идентичные изменения в присутствии как бензофенона, так и бутилметакрилата, можно полагать, что дальнейшее превращения феназина в обоих случаях одинаковы и приводят к образованию одного и того же устойчивого продукта с $\lambda_{\max} \sim 425$ нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усачева М. Н., Викторова Т. И., Глембоцкий В. И., Гранчак В. М., Дилунг И. И., Серебряный С. Б., Шерстюк В. П. А. с. 741227 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1980, № 22, с. 252.
2. Лабораторная техника органической химии/Под ред. Кейла Б. М.: Мир, 1966.
3. Мономеры/Под ред. Коршака В. В. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
4. Ильюшонок В. А., Усачева М. Н., Даин Б. Я. Теорет. и эксперим. химия, 1974, т. 10, № 2, с. 263.
5. Бадасарян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. испр. и доп. М.: Наука, 1966.
6. Norrish R. G., Simons J. P. Proc. Roy. Soc. A, 1959, v. 251, № 1264, p. 4.
7. Гранчак В. М., Шерстюк В. П., Дилунг И. И. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 3, с. 611.
8. Wanser C. C., Hammond G. S. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 6362.

Институт физической
химии АН УССР

Поступила в редакцию
24.XII.1981

PHOTOPOLYMERIZATION OF BUTYL METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF BENZOPHENONE SENSITIZED BY 2-N,N-DIMETHYLAMINOPHENAZINE

Viktorova T. I., Granchak V. M., Usacheva M. N., Dilung I. I.

Summary

The process of photopolymerization of butyl methacrylate in THF initiated by 2-N,N-dimethylaminophenazine or its mixture with benzophenone has been studied. For the second case the synergism phenomenon is observed. During the initiation by substituted phenazine molecules the generation of primary radicals is assumed to proceed via their singlet-excited complexes with the monomer. For the initiation by the mixture of initiators the main sources of radicals are double and triple triplet-excited complexes.