

УДК 541(127+64+14):532.77

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАСТВОРЕ БЕНЗОФЕНОНАМИ
В ПРИСУТСТВИИ АМИНОВ**

Гранчак В. М., Чемерская З. Ф., Дилунг И. И.

Методами дилатометрии и импульсного фотолиза изучена фотополимеризация метилметакрилата в бензole, инициированная бензофенонами в присутствии аминов. Исследовано влияние различных факторов на скорость фотополимеризации: заместителя в бензофеноне, строения амина, концентрации метилметакрилата и бензофенонов, интенсивности света. Приведены кинетическая схема механизма и экспериментально полученные уравнения для скорости фотополимеризации. Показано, что обнаруженное влияние заместителя в молекуле бензофенона на скорость фотополимеризации метилметакрилата проявляется не в фотохимической стадии.

Ранее нами были изучены закономерности фотополимеризации виниловых мономеров в водорододонорных растворителях [1–3]. Было показано, что при этом происходит фотовосстановление бензофенона с образованием двух радикалов — семипириакольного бензофенона и донора водорода. В инертных растворителях, например в бензole [4], использование бензофенонов в качестве инициаторов полимеризации неэффективно. Ввиду этого бензофеноны почти не используют как фотоинициаторы полимеризации в жидких фотополимеризующихся материалах, нашедших широкое применение в ряде отраслей промышленности.

С другой стороны, известно, что амины восстанавливают бензофеноны (квантовый выход фотопроцесса около 0,5) [5]. Поэтому представлялось интересным проверить возможность инициирования фотополимеризации виниловых мономеров бензофенонами в инертных растворителях и в массе мономера в присутствии аминов.

В работе были использованы методы дилатометрии и импульсного фотолиза, подробно описанные ранее [2, 3].

Метилметакрилат квалификации ч. очищали в соответствии с работой [4]. Растворителем служил бензол ч. д. а., дополнительно очищенный по методике [6]. Амины очищали по методикам, приведенным в работе [7], и перегоняли под вакуумом. Очищенный и перегнанный амин продували аргоном и хранили его в запаянных ампулах; в опытах применяли без дополнительной очистки.

Исследуемые растворы облучали светом $\lambda=365$ нм от лампы ДКСШ-1000 (светофильтры УФС-3 и БС-7). Изменение интенсивности освещения достигалось применением калиброванных металлических сеток.

Кинетические исследования проводили в отсутствие воздуха (высоковакуумное эвакуирование реакционного сосуда). Во избежание возможного влияния концентрации метилметакрилата на фотополимеризацию опыт проводили так, что превращение мономера не превышало 2% от исходной концентрации. О скорости фотополимеризации судили по изменению объема исследуемого раствора в единицу времени. Скорость определяли по формуле, приведенной в работе [4]. Фотополимеризацию проводили при 26°.

Оказалось, что более чем пятикратный избыток концентрации амина по отношению к концентрации бензофенона мало сказывается на величине скорости фотополимеризации. Поэтому в работе, кроме специально оговоренных опытов, концентрация амина составляла $1,6 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Это больше чем на порядок превышает концентрацию бензофенона. Мы исследовали влияние концентрации мономера и инициаторов, интенсивности действующего света, природы амина и бензофенона на скорость фотополимеризации метилметакрилата.

В таблице приведены результаты исследования скорости фотополимеризации метилметакрилата в бензole в присутствии различных аминов. В этих опытах концентрация бензофенона и метилметакрилата составляла соответственно $2 \cdot 10^{-3}$ и $2,2$ моль/л, а амина — $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Как видно

из таблицы, в большинстве случаев взятые нами амины являются значительно лучшими донорами при инициировании фотополимеризации бензофенонами, чем ТГФ. Однако нет корреляции между электронодонорными свойствами амина и скоростью фотополимеризации. Она ниже всего для диэтаноламина ($1,45 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с) и выше — для диэтиламина ($2,40 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с). Большая часть опытов была выполнена с использованием диметиламилина.

Как показало наше исследование, заместители в молекуле бензофенона оказывают небольшое, но вполне определенное влияние на скорость фотополимеризации. Заместители, обладающие электронодонорной природой, несколько ингибируют фотополимеризацию, а обладающие электроноакцепторной природой, наоборот — ускоряют его. При этом найдена удовлетворительная корреляция между σ-константами Гаммета заместителя в бензофеноне и скоростью фотополимеризации (рис. 1). Реакционная константа, вычисленная из соответствующей корреляции, равна 0,26, что свидетельствует о слабом влиянии заместителя на брутто-процесс фотополимеризации. Тем не менее сам факт наличия корреляции говорит о протекании процессов, имеющих донорно-акцепторный характер.

Влияние концентрации мономера на скорость фотополимеризации изучали при инициировании бензофеноном и его 4,4'-дихлор- и 4-оксипроизводными ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Концентрацию метилметакрилата варьировали в пределах $1-4,4$ моль/л. Полученные данные представлены на рис. 2, a в координатах $\lg v - \lg c$, где v — скорость фотополимеризации при концентрации инициатора c . Видно, что у различных бензофенонов влияние концентрации мономера на скорость его фотополимеризации различное.

Выражение для скорости фотополимеризации виниловых мономеров, сенсибилизированной инициатором, может быть представлено в следующем виде [8]:

$$v = k[c]^{0.5}[M]I^{0.5}, \quad (1)$$

где I — интенсивность действующего света, c и $[M]$ — концентрации инициатора и мономера соответственно, k — константа пропорциональности. В наших опытах во всех случаях порядок реакции по концентрации мономера оказался больше единицы. Например, для 4-оксибензофенона он равен 1,43.

Рис. 2, б иллюстрирует зависимость скорости фотополимеризации от концентрации производных бензофенона. Концентрацию бензофенонов изменяли от $5 \cdot 10^{-3}$ до $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; концентрация мономера составляла 2,2 моль/л. Из рисунка видно, что в зависимости от природы заместителя в бензофеноне концентрация инициатора не одинаково влияет на скорость фотополимеризации, и показатели степени в уравнении (1) меняются от 0,43 для 4,4'-дихлорбензофенона до 0,28 для 4-оксибензофенона. Отклонение показателя степени от величины 0,5 свидетельствует о замедлении роста скорости фотополимеризации с увеличением концентрации инициатора. Наиболее вероятно, что это явление — следствие дезактивации воз-

Скорость фотополимеризации метилметакрилата в зависимости от строения амина

Соединение	Потенциал ионизации [15], эВ	Скорость фотополимеризации $v \cdot 10^5$, моль/л·с
Диэтиламин	8,00	2,40
Триэтиламин	7,50	1,83
Диметиламилин	7,14	2,18
Трибутиламин	7,00	2,28
Триэтаноламин	—	1,90
Диэтаноламин	—	1,45
Тетрагидрофуран	—	0,32
Бензол + бензофенон	—	0,13
Бензол	—	0,12

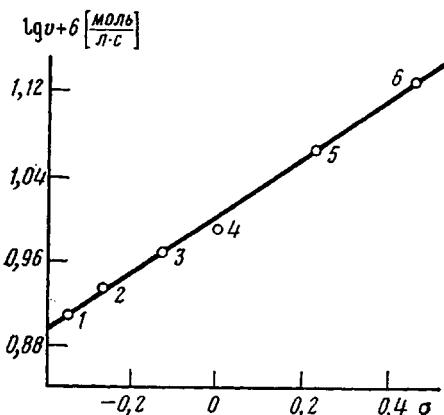


Рис. 1. Корреляция скорости фотополимеризации метилметакрилата с σ -константами Гамметта заместителя в бензофеноне: 1 – 4-OH, 2 – 4-OCH₃, 3 – 4-CH₃, 4 – H, 5 – 4-Cl, 6 – 4,4'-(Cl)₂; $r=0,995$

бужденного состояния бензофенона в результате концентрационного тушения [9] или тушения амином [5].

На рис. 2, в показано влияние на скорость фотополимеризации интенсивности света, величину которой варьировали от $1 \cdot 10^{17}$ до $25 \cdot 10^{17}$ квант/с. Концентрация мономера и бензофенона составляла $1,45$ и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно. Как следует из рисунка, в случае производных бензофенона обнаруживается различная зависимость скорости фотополимеризации от интенсивности действующего света. Об этом свидетельствуют разные величины тангенса угла наклона кинетических кривых. Последние составляют 0,43 для 4,4'-дихлорбензофенона и 0,26 для 4-оксибензофенона.

Для трех изученных бензофенонов в присутствии диметиламилиниа получены следующие выражения скорости фотополимеризации метилметакрилата в бензole:

$$v=k[B]^{0,28}[M]^{1,23}I^{0,43} \quad (2)$$

(Б – 4,4'-дихлорбензофенон),

$$v=k[B]^{0,31}[M]^{1,10}I^{0,37} \quad (3)$$

(Б – бензофенон),

$$v=k[B]^{0,43}[M]^{1,43}I^{0,26} \quad (4)$$

(Б – 4-оксибензофенон).

Полученные результаты дают основание считать, что инициирование полимеризации бензофеноном в присутствии амина представляет собой сложный процесс, включающий ряд различных стадий.

По всей видимости, первичной стадией инициирования цепи полимеризации является фотовосстановление бензофенонов [3, 10]. Дополнительным подтверждением этого служит тот факт, что скорость фотополимеризации увеличивается с ростом электронодонорной активности в ряду третичных аминов. Отклонение, наблюдаемое в случае диэтиламина, можно объяснить тем, что вторичные амины являются лучшими донорами водорода чем третичные [5]¹.

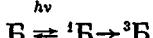
Несколько неожиданные результаты по влиянию концентрации метилметакрилата на скорость фотополимеризации. Дело в том, что мономер оказывает тушающее действие на возбужденное состояние бензофенонов [10] и соответственно ингибирует их фотовосстановление [3]. Это должно приводить к показателю степени для метилметакрилата в кинетическом уравнении (1) $n < 1$. В настоящей работе получено $n > 1$.

Можно допустить, что при фотовосстановлении бензофенонов аминами в бензole дезактивация возбужденного состояния бензофенона мономером имеет небольшую вероятность. Действительно, константа скорости

¹ В нашей схеме исходим из того, что мономер не принимает участия в фотоинициировании. Это соответствует данным, полученными ранее [4]. Кроме того, как видно из таблицы, скорость фотополимеризации метилметакрилата в бензole весьма мала и возрастает в десятки раз в присутствии бензофенона и амина. Последнее дает основание пренебречь вкладом процесса фотоинициирования самим метилметакрилатом.

этого процесса составляет $\sim 10^7$ моль/л·с [11], в то время, как константа скорости отрыва водорода бензофеноном от амина $\sim 10^8$ моль/л·с [5]. Следовательно, в условиях проведения опытов скорости этих процессов значительно отличаются, т. е. порядок реакции по мономеру должен был быть равным единице. Значение $n > 1$, безусловно, свидетельствует о том, что добавка мономера в раствор способствует увеличению квантового выхода фотовосстановления бензофенонов аминами.

В настоящее время процесс фотовосстановления бензофенонов аминами описывается следующими фотохимическими и темновыми стадиями:



где А — молекула амина, Б — бензофенона.

Недавно на основании результатов исследований с использованием метода лазерного фотолиза было предположено, что радикалы, образующиеся в первичной фотохимической реакции, могут вступать в реакцию с обратным переносом водорода, давая исходные продукты (стадия (6)) [12]. Естественно, что с выведением из реакционной сферы одного из свободных радикалов уменьшится и вероятность рекомбинации. Последнее осуществляется добавлением мономера, который легко взаимодействует с $A^\cdot_{(-H)}$, инициируя цепь фотополимеризации



Как показали дополнительные проведенные опыты по импульльному фотолизу, семипинакольные радикалы не принимают заметного участия в инициировании цепи полимеризации в бензоле. Так, константа скорости гибели семипинакольного радикала бензофенона в присутствии мономера и в его отсутствие равна соответственно $9,0 \cdot 10^8$ моль/л·с ($\epsilon = 5,1 \cdot 10^3$ моль/л·с [13]) и $1,3 \cdot 10^9$ моль/л·с. Эта величина находится в хорошем согласии с полученной ранее [14] для гибели семипинакольных радикалов бензофенона в отсутствие мономера.

Нужно, однако, иметь в виду, что при полимеризации в стационарных условиях макрорадикалы могут взаимодействовать с семипинакольными радикалами



где BH^\cdot — семипинакольный радикал.

Взаимодействие семипинакольного радикала с макрорадикалом (11) наряду с рекомбинацией последнего с другим макрорадикалом (12) приводит к обрыву цепи полимеризации и к образованию полимера



Таким образом, увеличение концентрации мономера должно способствовать уменьшению скорости рекомбинации радикалов (реакция (6)) и соответственно увеличению скорости фотополимеризации.

С другой стороны, увеличение концентрации радикалов должно увеличить скорость процессов (7) и (8). Однако так как семипинакольные радикалы не взаимодействуют с мономером, присутствие последнего больше скажется на реакции (7), чем на реакции (8), что тоже будет способствовать увеличению скорости фотополимеризации. По-видимому, этими фак-

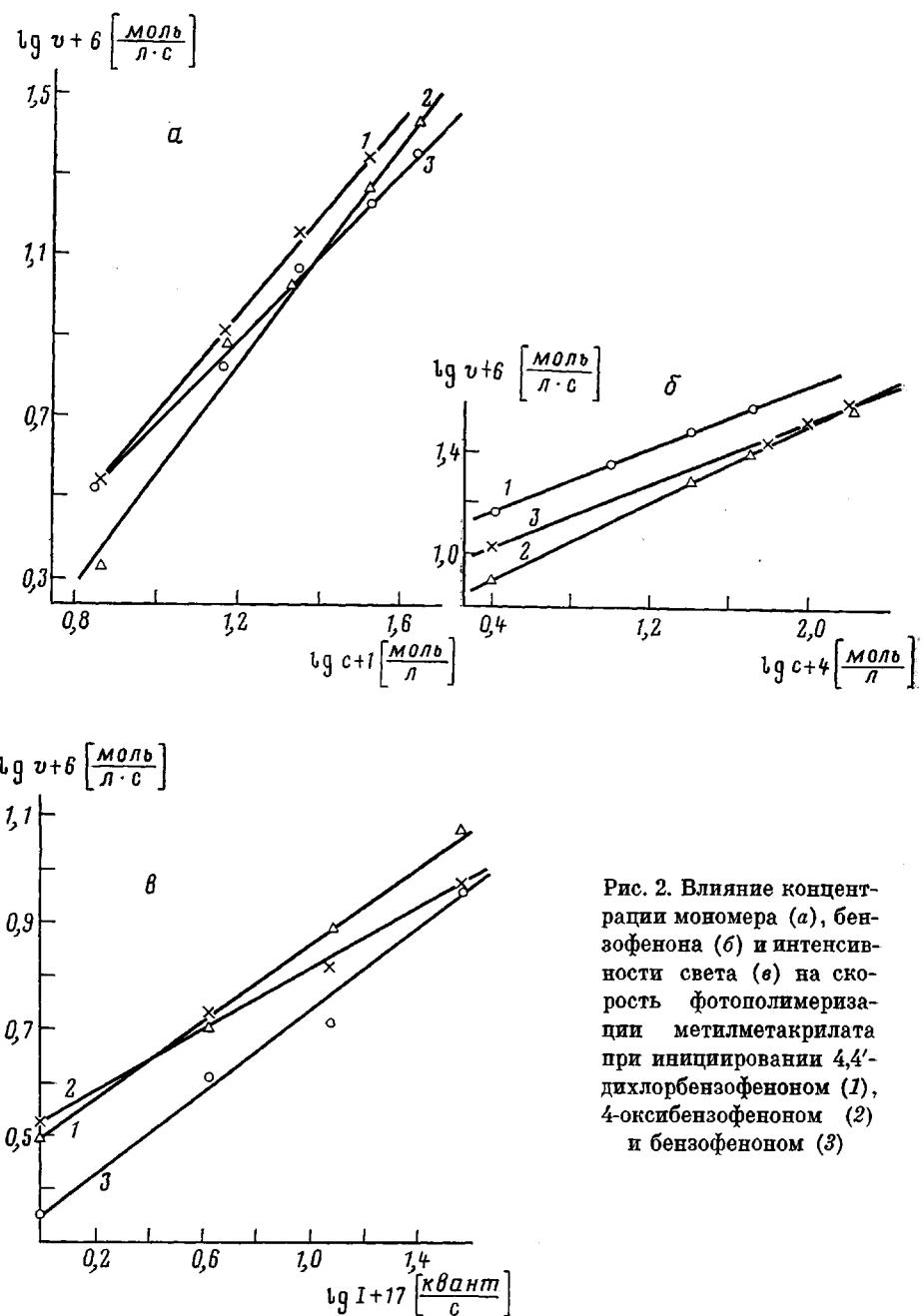


Рис. 2. Влияние концентрации мономера (а), бензофенона (б) и интенсивности света (в) на скорость фотополимеризации метилметакрилата при инициировании 4,4'-дихлорбензофеноном (1), 4-оксибензофеноном (2) и бензофеноном (3)

торами и обусловлено то, что концентрация мономера входит в уравнение скорости с показателем степени $n > 1$.

Вполне допустимо, что скорость темновых стадий (6) – (8) должна зависеть от заместителя в бензофеноне. Естественно ожидать, что для реакции (6) она будет больше в случае электронодонорных заместителей, которые увеличивают электронную плотность на карбоксильном углероде, и меньше для электроноакцепторных заместителей, уменьшающих ее. Что касается реакций (7) и (8), то здесь будет наблюдаться обратная картина – скорость выше для заместителей электроноакцепторной природы. Все это должно сказываться на величине n ; для замещенных бензофенонов она будет больше, чем для незамещенного, что и наблюдается на опыте (рис. 2, а).

Подобные рассуждения правомочны и для объяснения факта отклонения показателя степени от 0,5 для концентрации бензофенона и интен-

сивности действующего света. Действительно, увеличение интенсивности света должно приводить к увеличению концентрации свободных радикалов и в свою очередь к увеличению скорости темновых реакций (6)–(8). Это должно отражаться на показателе степени, с которым интенсивность света входит в уравнение (1), т. е. она будет меньше теоретически возможного значения 0,5. Учитывая, что вклад процесса (6) в скорость фотополимеризации больше, чем процессов (7) и (8), наибольшие отклонения для n должны обнаруживаться в случае бензофенонов с электронодонорными заместителями, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 2, в).

С ростом концентрации бензофенона должна возрастать скорость реакции (8), что приведет к уменьшению концентрации инициирующих частиц $A_{(-H)}$ и к некоторому ингибированию фотополимеризации. Поскольку скорость реакции (8) больше в случае бензофенонов с электроноакцепторными заместителями, вклад в ингибирование фотополимеризации в результате этой реакции должен быть больше всего в присутствии этих соединений. Действительно, по мере перехода от бензофенонов с электронодонорными заместителями к электроноакцепторным уменьшается показатель степени n для концентрации бензофенона в уравнении (1). Интересно, что при значительном увеличении концентрации бензофенонов (больше чем на порядок) влияние заместителя на скорость фотополимеризации не заметно.

Приведенные выше рассуждения подтверждаются кинетическими расчетами. Оказалось, что если не учитывать реакции (6)–(8), то скорость фотополимеризации описывается классическим выражением (1). Если же учитывать только реакцию (6), то уравнение для скорости фотополимеризации примет следующий вид:

$$v = k [B]^{1/2 - 1/4} \cdot [M]^{1 - 4/3} \cdot I^{1/2 - 1/4} \quad (13)$$

Это несколько отличается от того, что мы имеем на опыте.

С учетом же стадий (6)–(8) мы получили уравнение, хорошо согласующееся с экспериментальными выражениями (2)–(4)

$$v = k [B]^{1/2 - 0} \cdot [M]^{1 - 2} \cdot I^{1/2 - 0} \quad (14)$$

Анализ теоретических и экспериментальных кинетических уравнений свидетельствует о том, что основной вклад в скорость фотополимеризации вносит рекомбинация первично-образованных радикалов (реакция (6)), хотя весьма значительна роль и реакций (7) и (8).

Таким образом, полученные результаты показывают, что механизм фотополимеризации метилметакрилата в бензole в присутствии бензофенонов и аминов отличается от механизма реакции в ТГФ. Действие заместителя в молекуле бензофенона проявляется не в фотохимических стадиях. Обнаруженная корреляция между скоростью фотополимеризации и σ -константами Гамметта заместителей в бензофеноне является сложной, отражающей по крайней мере несколько процессов взаимодействия образующихся в первичном фотохимическом акте радикалов (реакции (6)–(8)). Вероятно, противоположно направленное действие этих процессов на брутто-реакцию полимеризации и приводит к малому значению реакционной константы корреляции.

ЛИТЕРАТУРА

- Гранчак В. М., Кондратенко П. А., Шерстюк В. П., Дилюнг И. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1865.
- Гранчак В. М., Шерстюк В. П., Дилюнг И. И. Теор. и эксперим. химия, 1977, т. 13, № 2, с. 257.
- Гранчак В. М., Шерстюк В. П., Дилюнг И. И. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 3, с. 611.
- Bloch H., Ledwith A., Taylor A. R. Polymer, 1971, v. 12, № 3, p. 271.
- Cohen S. G., Parola A., Parsons G. H. Chem. Rev., 1973, v. 73, № 3, p. 141.
- Лабораторная техника органической химии/Под ред. Кейла Б. М.: Мир, 1966, 751 с.
- Препартивная органическая химия/Под ред. Бульфсона Н. С. 2-е изд. перераб. и доп. Л.: Химия, 1964, 907 с.

8. Багдасарьян X. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Наука, 1966. 300 с.
9. Wolf M. W., Legg K. D., Brown R. E., Singer L. A., Parks J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, № 15, p. 4490.
10. Kuhlman R., Schnabel W. Polymer, 1976, v. 17, № 5, p. 419.
11. Merlin A., Longnot D.-J., Fonassier J.-P. Polymer Bull., 1980, v. 3, № 1, p. 1.
12. Inbar S., Linschitz H., Cohen S. G. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, № 4, p. 1419.
13. Becketh A., Porter G. Trans. Faraday Soc., 1963, v. 59, pt. 9, p. 2038.
14. Bell J. A., Linschitz H. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 5, p. 528.
15. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону/Под ред. Кондратьева В. Н. М.: Наука, 1974. 351 с.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила в редакцию
6.VI.1983

KINETIC STUDIES OF PHOTOPOLYMERIZATION OF METHYL
METHACRYLATE IN SOLUTION INITIATED BY BENZOPHENONES
IN THE PRESENCE OF AMINES

Granchak V. M., Chemerskaya Z. F., Dilung I. I.

S u m m a r y

Photopolymerization of methyl methacrylate in benzene initiated by benzophenones in the presence of amines has been studied by dilatometry and impulse photolysis methods. The influence of the substituent in benzophenone, structure of amine, concentration of methyl methacrylate and benzophenones, intensity of light on the rate of photopolymerization was studied. The kinetic scheme of the mechanism and experimentally obtained equations for the rate of photopolymerization are presented. The observed effect of the substituent in the benzophenone molecule on the rate of photopolymerization of methyl methacrylate is shown not to manifest in the photochemical stage.