

УДК 541(64+14):547.39

**ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
БУТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИРОВАННУЮ БЕНЗОФЕНОНАМИ
В ПРИСУТСТВИИ АМИНОВ**

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

Методами дилатометрии и импульсного фотолиза изучено влияние среды на фотополимеризацию бутилметакрилата, инициированную бензофенонами в присутствии аминов. Независимо от природы среды полимеризация имеет свободнорадикальный характер; в то же время в полярных средах наблюдается корреляция между скоростью фотополимеризации, с одной стороны, σ -константами Гамметта заместителей в бензофеноне и потенциалом ионизации амина, с другой. Установлено значительное уменьшение скорости фотополимеризации с увеличением полярности среды, что, по данным импульсного фотолиза, связано с изменением дезактивации возбужденного состояния бензофенона мономером.

Одним из наиболее используемых инициаторов для УФ-отверждаемых композиций в присутствии кислорода воздуха является система амин — ароматическое карбонильное соединение [1—3]. По всей видимости, это связано с тем, что фотовосстановление карбонильных соединений аминами проходит с высокой скоростью и высоким квантовым методом.

Между тем, как было показано в работах [4, 5], в зависимости от условий проведения эксперимента инициирующая способность этой системы может проявляться по-разному. Так, система бензофенон — диэтиламин является одной из лучших инициирующих добавок при фотополимеризации метил- и бутилметакрилата в бензole [5] и вовсе не инициирует фотополимеризацию α,ω -метакрил-(бис-диэтиленгликольфталата) (МДФ-2) [4]. В то же время бензофенон и его производные в присутствии третичных аминов в одном и другом случае ведут себя практически одинаково.

Очевидно, что как состав инициаторов, так и полимеризующаяся среда могут оказывать существенное влияние не только на брутто-процесс полимеризации, но и на первичный акт зарождения инициирующих фотополимеризацию частиц.

Настоящая работа посвящена исследованию фотополимеризации бутилметакрилата, инициированной бензофенонами, и влияния на этот процесс природы среды и амина.

Бутилметакрилат квалификации ч. очищали по методикам, описанным в работе [6] для ММА. Очищенный бутилметакрилат хранили в холодильной камере при -15°C . Растворителями служили бензол, ацетонитрил, ацетон, ДМСО, очищенные согласно [7, 8]. Амины очищали по методикам, приведенным в работе [9], хранили в запаянных ампулах в отсутствие кислорода воздуха и в дальнейшей работе использовали без дополнительной очистки.

Исследуемые растворы облучали светом $\lambda=365$ нм от лампы ДКСШ-1000 с использованием комбинации светофильтров УФС-2 и БС-7. Изменение интенсивности света достигали применением калиброванных металлических сеток.

Кинетические исследования проводили в дегазированных растворах с использованием методов дилатометрии и импульсного фотолиза, описанных в работе [10]; для расчета скорости фотополимеризации использовали известную формулу [11].

В табл. 1 приведены результаты исследования фотополимеризации бутилметакрилата, инициированной бензофенонами, в различных растворителях в присутствии аминов разной природы. Концентрация бутилметакрилата в этих опытах составляла 2,2 моль/л, а бензофенона и амина —

Таблица 1

Влияние растворителя на скорость фотополимеризации бутилметакрилата, инициированной бензофеноном в присутствии аминов *

Растворитель	$v_{\Phi} \cdot 10^6$, моль/л·с	γ [13]	$k_{\Phi} \cdot 10^9$ [13]	$v_{\Phi} \cdot 10^6$	$v_{\Phi} \cdot 10^6$	$v_{\Phi} \cdot 10^6$
	диэтиламин		МОЛЬ/Л·С	диметиламилин	МОЛЬ/Л·С	трибутиламин
	триэтиламин	трибутиламин				
Бензол	22,8	0,56	2,5	18,6	21,8	22,2
Ацетон	3,8	0,78	—	7,9	14,0	16,2
Ацетонитрил	2,9	1,04	3,8	6,5	12,2	13,8
ДМСО	0,8	—	—	1,3	2,3	2,5
$E, \text{ эВ}$ [12]	8,00		7,50		7,14	7,00

* v_{Φ} — скорость фотополимеризации; k_{Φ} — константа скорости фотовосстановления бензофенона; γ — квантовый выход фотовосстановления бензофенона.

Таблица 2

Влияние заместителя в бензофеноле на скорость фотополимеризации бутилметакрилата в ацетонитриле

Заместитель в бензофеноне	$v_{\Phi} \cdot 10^6$, моль/л·с	Заместитель в бензофеноне	$v_{\Phi} \cdot 10^6$, моль/л·с
4-N(CH ₃) ₂	2,8	Нет	10,8
4-OH	5,7	4-Cl	14,4
4,4'-(CH ₃) ₂	5,9	4-Br	16,0
4-OCH ₃	7,1	4-COOH	15,0
4-CH ₃	8,3	4,4'-Cl ₂	17,5

$2 \cdot 10^{-3}$ и $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л¹. Как видно, природа среды оказывает существенное влияние на скорость фотополимеризации: она выше всего в бензole и значительно ниже в ДМСО. Следует, однако, отметить, что нам не удалось найти корреляции между скоростью фотополимеризации и основными параметрами среды, например донорным числом, вязкостью, диэлектрической проницаемостью. Наблюдается лишь тенденция уменьшения скорости фотополимеризации с увеличением полярности среды.

Обращает на себя внимание то, что в полярных средах в отличие от бензола скорость фотополимеризации бутилметакрилата сильно зависит от химического строения амина — она изменяется более чем в 3 раза при переходе от диэтиламина к триэтиламину, при этом в полярных растворителях скорость фотополимеризации бутилметакрилата растет с уменьшением потенциала ионизации амина (рис. 1), из чего следует, что в основе изучаемой фотoreакции лежат процессы донорно-акцепторной природы.

Аналогичные результаты были получены при исследовании зависимости скорости фотополимеризации от строения бензофенона. Соответствующие данные, полученные в растворе в ацетонитриле в присутствии трибутиламина, приведены в табл. 2. Концентрация реагентов для бензофенона, бутилметакрилата и трибутиламина составляла соответственно $2 \cdot 10^{-3}$, 2,2 и $1,6 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Как видно из полученных результатов, скорость фотополимеризации зависит от характера заместителя в бензофеноне — она увеличивается в 6 раз при переходе от 4-диметиламино бензофенона к 4,4'-дихлорбензофенону. При этом обнаруживается вполне удовлетворительная корреляция между скоростью фотополимеризации и σ -константами Гамметта заместителя в бензофеноне (рис. 2). Реакционная константа, вычисленная из соответствующей корреляции, равна 0,68, что свидетельствует о влиянии заместителя на брутто-процесс фотополимеризации. На-

* Предварительно проведенные опыты показали, что более чем пятикратный избыток амина по отношению к бензофенону мало сказывается на величине скорости фотополимеризации, независимо от взятого растворителя.

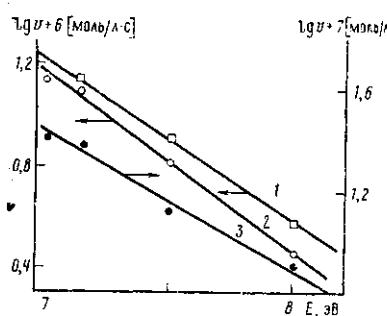


Рис. 1

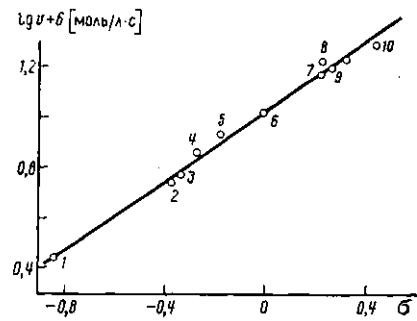


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости фотополимеризации бутилметакрилата от потенциала ионизации амина в ацетоне (1), в ацетонитриле (2) и в ДМСО (3)

Рис. 2. Влияние заместителя в молекуле бензофенона на скорость фотополимеризации бутилметакрилата в ацетонитриле ($\rho=0,68$): 1 — $4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$, 2 — 4-OH , 3 — $4,4'\text{-(CH}_3)_2$, 4 — 4-OCH_3 , 5 — 4-CH_3 , 6 — BF , 7 — 4-Cl , 8 — 4-Br , 9 — 4-COOH , 10 — $4,4'\text{-Cl}_2$

помним, что для подобной зависимости в бензоле реакционная константа была равна 0,25 [5]. Это свидетельствует о существенном влиянии растворителя на процессы, происходящие при инициировании фотополимеризации мономеров бензофенонами в присутствии аминов.

Для выяснения роли среды в механизме инициирования фотополимеризации было исследовано влияние концентрации мономера и бензофенона и интенсивности действующего света на скорость фотополимеризации в ацетонитриле и ДМСО². Аналогичные результаты для бензола описаны нами ранее в работе [5].

Данные по влиянию концентрации бутилметакрилата на скорость фотополимеризации представлены на рис. 3, а в координатах $\lg v - \lg [M]$, где v — скорость фотополимеризации. Концентрацию мономера варьировали в пределах 1—4,8 моль/л, концентрации бензофенона и амина были постоянны и равны соответственно $2,5 \cdot 10^{-3}$ и $1,25 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Из рисунка видно, что растворитель не оказывает влияния на зависимость скорости фотополимеризации от концентрации бутилметакрилата.

Аналогичные данные были получены и при исследовании зависимости скорости фотополимеризации от концентрации бензофенона и интенсивности действующего света (рис. 3, б, в). Концентрацию бензофенона в этих опытах изменяли от $2,5 \cdot 10^{-3}$ до $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а интенсивность света более чем в 38 раз. Концентрация мономера в обоих случаях составляла 2,2 моль/л, трибутиламина $1,25 \cdot 10^{-1}$ моль/л в ацетонитриле и $3,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л в ДМСО; концентрация бензофенона в исследованиях по влиянию интенсивности света составляла $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Анализ приведенных результатов (рис. 3), а также ранее опубликованных для бензола приводит к следующим выражениям скорости фотополимеризации бутилметакрилата в различных растворителях, инициированной бензофенонами (Б) в присутствии трибутиламина:

$$v = k[B]^{0,31}[M]^{1,10}I^{0,37} \quad (\text{в бензоле [5]}) \quad (1)$$

$$v = k[B]^{0,45}[M]^{1,19}I^{0,5} \quad (\text{в ацетонитриле}) \quad (2)$$

$$v = k[B]^{0,47}[M]^{1,23}I^{0,47} \quad (\text{в ДМСО}) \quad (3)$$

Из них следует, что влияние растворителя на скорость фотополимеризации бензофенонами в присутствии аминов не связано с изменением механизма инициирования, т. е. во всех случаях полимеризационный процесс имеет свободнорадикальный характер. Это подтверждает также имею-

² Концентрация амина в ДМСО была меньше во избежание протекания эмульсионной фотополимеризации. Однако она все равно превышала значения, при которых скорость фотополимеризации не зависит от его концентрации.

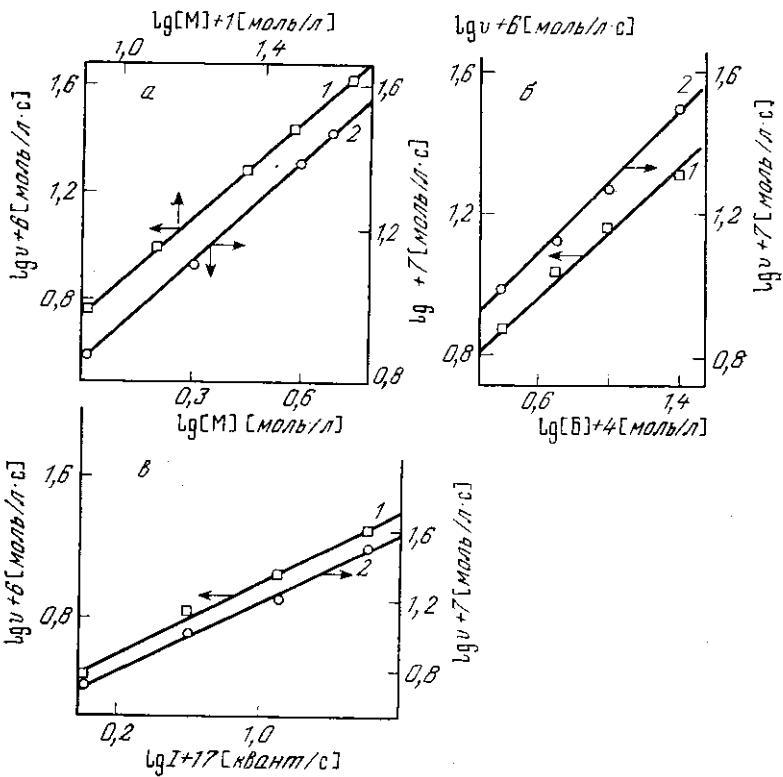


Рис. 3. Зависимость скорости фотополимеризации бутилметакрилата от концентрации бутилметакрилата (а), от концентрации бензофенона (б) и от интенсивности облучения (в) в ацетонитриле (1) и в ДМСО (2). Значения порядков реакции: а — по мономеру 1,19 (1) и 1,23 (2); б — по бензофенону 0,45 (1) и 0,47 (2); в — по интенсивности падающего света 0,50 (1) и 0,47 (2)

щаяся зависимость скорости фотополимеризации от корня квадратного концентрации инициатора и интенсивности действующего света, а также близкая к прямой зависимость скорости от концентрации мономера.

Известно, что для свободнорадикальной полимеризации теоретическое кинетическое уравнение имеет вид [14]

$$v = k[C]^{0.5}[M]I^{0.5}, \quad (4)$$

где k — константа пропорциональности, $[C]$ и $[M]$ — концентрации инициатора и мономера соответственно, I — интенсивность действующего света.

Хорошо видно, что показатели степеней, полученные в наших опытах, близки к теоретическим. Некоторые ощущимые отличия отмечаются лишь в случае степеней при концентрации инициатора и интенсивности света в бензole. Представляется, что причины этих различий связаны с темновыми процессами, протекающими после фотохимического акта.

В работе [15] показано, что фотовосстановление бензофенона аминами в присутствии мономера сопровождается образованием промежуточного фотопродукта, поглощающего в области 320–380 нм, т. е. там же, где и бензофенон. Выступая в качестве внутреннего светофильтра, фотопродукт может привести к некоторому уменьшению скорости фотополимеризации, что, естественно, отразится на кинетических параметрах величин, определяющих его образование, т. е. на показателе степени у концентрации инициатора и интенсивности света. Последний, по всей видимости, будет несколько меньше теоретически возможного значения 0,5, что и согласуется с экспериментом. Укажем также, что в полярных средах, где фотовосстановление бензофенона не сопровождается образованием фотопродукта,

или его образование незначительно, показатели степени при этих величинах значительно ближе к теоретически возможному значению.

Отметим, что другие причины, способные приводить к значениям показателя степени, отличным от теоретически возможных для системы бензофенон — амин — мономер в бензоле, более подробно рассмотрены в работе [5].

Согласно многочисленным экспериментальным данным [15–17], первичный фотохимический акт взаимодействия бензофенона с амином (A) можно описать следующими стадиями:



Отсюда вполне резонно ожидать, что на процесс фотовосстановления окажет значительное влияние природа реагирующих частиц, т. е. скорость реакции будет расти с увеличением электроноакцепторных свойств бензофенона и электронодонорных — амина. Вполне допустимо, что этим и обусловлена наблюдаемая зависимость скорости фотополимеризации от природы бензофенона и амина, которая нашла отражение в корреляциях между скоростью фотополимеризации и σ-константами Гамметта заместителя в бензофеноне (рис. 2) и потенциалом ионизации амина (рис. 1).

В полярных средах, благоприятствующих разделению заряда, процессы донорно-акцепторного взаимодействия будут выражены более отчетливо. Этим можно объяснить то, что зависимость скорости фотополимеризации от природы заместителя в молекуле бензофенона в ацетонитриле выражена сильнее (табл. 2), чем в бензоле [5]. Еще более отчетливо проявляется это в увеличении реакционной константы указанной зависимости в ~3 раза при переходе от бензола к ацетонитрилу.

Из сказанного выше, можно было ожидать, что скорость фотополимеризации будет увеличиваться с ростом полярности среды. Тем более что, как это видно из представленных в табл. 1 данных, скорость фотовосстановления бензофенона амином, а также квантовый выход образования радикалов растут с увеличением полярности среды [13]. Поэтому полученные в нашей работе результаты явились в известной степени неожиданностью. Понятно, что их можно было связать с фактом изменения элементарных констант процесса фотополимеризации с изменением природы среды. Однако, согласно экспериментальным данным, приведенным в работе [18], влияние растворителя на полимеризацию метилметакрилата невелико, и в большинстве случаев его можно не учитывать. Можно думать, что подобное влияние растворитель будет оказывать и на полимеризацию бутилметакрилата.

Для более детального изучения механизма этого процесса были проведены исследования первичных фотохимических реакций с использованием метода импульсного фотолиза. Последние показали, что мономер оказывает заметное влияние на выход кетильных радикалов при фотовосстановлении бензофенона амином, а именно введение его в раствор приводит к уменьшению их выхода (рис. 4). Весьма существенно, что ингибирующее влияние мономера на скорость фотовосстановления бензофенона зависит от природы среды и что скорость его растет с увеличением полярности растворителя. Это в полной мере согласуется с тем фактом, что дезактивация возбужденного состояния бензофенона мономером имеет донорно-акцепторную природу [19]. Отсюда естественно ожидать, что растворители, способствующие разделению заряда, должны увеличивать скорость процесса дезактивации, что в свою очередь ведет к уменьшению выхода радикальных частиц (рис. 4), инициирующих фотополимеризацию, т. е. к уменьшению ее скорости.

Однако, как было показано в работах [10, 11], такое влияние мономера на скорость фотовосстановления бензофенонов должно отразиться на величине показателя степени, с которым мономер входит в кинетическое уравнение: он будет ниже теоретически возможного значения, равного единице. Это несколько не согласуется с результатами, приведенными

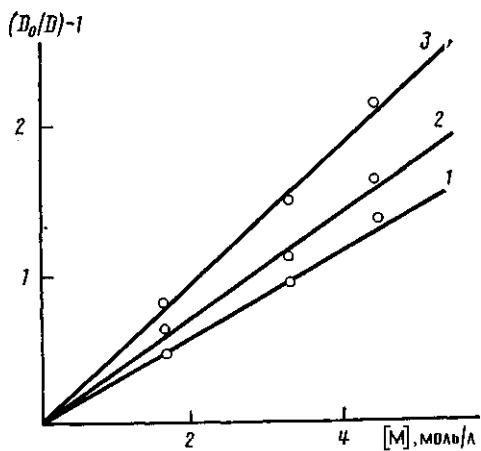


Рис. 4. Влияние концентрации бутилметакрилата на образование семи-пинакольных радикалов в бензоле (1), в ацетоне (2) и в ацетонитриле (3). D_0 и D — оптическая плотность раствора при $\lambda=540$ нм в отсутствие и в присутствии мономера соответственно

нами выше: как следует из них (уравнения (1)–(3)), независимо от растворителя показатель степени для мономера в кинетическом уравнении скорости фотополимеризации выше единицы.

Нам представляется, что в механизме фотополимеризации важное значение имеет обратимость стадии фотовосстановления бензофенононов (стадия (5)). Можно полагать, что в присутствии легко взаимодействующего с радикалами мономера удельный вес обратного процесса, приводящего к образованию исходных продуктов, уменьшается. Вероятно возможно, что этим обусловлены наблюдаемые значения (уравнения (1)–(3)) показателей степени при концентрации мономера больше единицы. Интересно отметить, что кинетический расчет скорости фотополимеризации с учетом стадии (6) дает для показателя степени при концентрации мономера значение $1-\frac{1}{3}$ [15]. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Полученные результаты свидетельствуют о сложных процессах, протекающих при фотополимеризации виниловых мономеров в растворителях различной природы, инициированной бензофенононами в присутствии аминов. При этом мономер по крайней мере двумя путями может действовать на фотохимический акт инициирующей системы: с одной стороны, ингибируя его протекание (в результате дезактивации возбужденного состояния бензофенона), с другой — способствуя его протеканию (уменьшением вероятности рекомбинации радикалов, образованных в результате фотохимического акта).

ЛИТЕРАТУРА

1. Plews C., Phillips R. // J. Coat. Technology. 1979. V. 51. № 648. P. 69.
2. Osborn C. D. Pat. 3759807 USA. 1973.
3. Гранчак В. М., Лазаренко Э. Т., Токарчик З. Г., Шерстюк В. П. А. с. 974327 СССР // Б. Н. 1982. № 42. С. 219.
4. Гранчак В. М., Чемерская З. Ф., Токарчик З. Г., Дилунг И. И. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 2. С. 83.
5. Гранчак В. М., Чемерская З. Ф., Дилунг И. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 276.
6. Мономеры/Под ред. Коршака В. В. М., 1953. 239 с.
7. Лабораторная техника органической химии/Под ред. Кейла Б. М., 1966. 751 с.
8. Гордон А., Форд Р. // Спутник химика. М., 1976. 571 с.
9. Препартивная органическая химия/Под ред. Вульфсона Н. С. 2-е изд., перераб. и доп. Л., 1964. 907 с.
10. Гранчак В. М. Дис. ... канд. хим. наук. Киев: Ин-т физ. химии АН УССР. 1977. 174 с.
11. Bloch H., Ledwith A., Taylor A. R. // Polymer. 1971. V. 12. № 3. P. 271.
12. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону/Под ред. Кондратьева В. Н. М., 1974. 351 с.
13. Parola A. H., Cohen S. G. // J. Photochem. 1980. V. 12. № 1. P. 41.
14. Багдасарьян Х. С. // Теория радикальной полимеризации. 2-е изд., перераб. и доп. М., 1966. 301 с.
15. Гранчак В. М., Кондратенко П. А., Дилунг И. И. // Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. № 1. С. 43.
16. Cohen S. G., Parola A. H., Parsons G. H. // Chem. Rev. 1973. V. 73. № 3. P. 141.

17. Peters K. S., Freilich S. C., Schaeffer S. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 17. P. 5701.
18. Спирин Ю. Л. // Реакции полимеризации. Киев, 1974. 132 с.
19. Гранчак В. М., Шерстюк В. П., Дилунг И. И. // Докл. АН ССР. 1977. Т. 235. № 3. С. 611.

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

Поступила в редакцию
28.IX.1987

MEDIUM EFFECT ON PHOTOPOLYMERIZATION
OF BUTYL METHACRYLATE INITIATED WITH BENZOPHENONES
IN THE PRESENCE OF AMINES

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

S u m m a r y

Medium effect on photopolymerization of butyl methacrylate initiated with benzophenones in the presence of amines has been studied by dilatometry and impulse photolysis methods. Independently on the medium nature polymerization has the free-radical character. In polar media the correlation between the rate of photopolymerization and the Gammet σ -constants of substituents in benzophenone and the ionization potential of amine is observed. The essential decrease of the rate of photopolymerization with increasing of the medium polarity is shown related with the change of deactivation of the benzophenone excited state with a monomer.