

УДК 541(14+64) : 542.952

© 1990 г. А. Ю. Таракюк, В. М. Гранчак, И. И. Дилунг

**ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАСТВОРАХ,
ИНИЦИРОВАННАЯ БЕНЗОФЕНОНАМИ В ПРИСУТСТВИИ
ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Методами дилатометрии и спектрофотометрии исследован механизм инициирования фотополимеризации бутилметакрилата бензофенонами в присутствии диметиламиноэтилметакрилата в средах различной полярности. Показано, что инициирование осуществляется радикалами, образованными в результате фотовосстановления бензофенона алкиламино-метакрилатом. Независимо от природы среды фотополимеризация имеет свободнорадикальный характер. Приведены кинетические параметры фотополимеризации. Не обнаружено закономерностей во влиянии заместителя в бензофеноне на скорость фотополимеризации. В отличие от полярных сред в бензольных растворах наблюдается темновая (послесветовая) полимеризация, что является, по-видимому, результатом взаимодействия мономера с промежуточным фотопродуктом в темновых условиях.

Инициирующие системы на основе аминов и ароматических карбонильных соединений широко используют в промышленности для фотополимеризующихся составов различного назначения [1–3]. Несмотря на довольно широкое применение, такие системы имеют ряд недостатков, главными из которых являются низкая темновая стабильность и невысокие физико-механические параметры полученных полимерных слоев [4, 5]. Последнее в известной мере связано с наличием в составе инициирующих систем относительно больших количеств неполимеризационноспособных аминов (4–8%). Ввиду этого поиск новых аминосодержащих соединений, способных участвовать в элементарных стадиях инициирования фотополимеризации в присутствии ароматических карбонильных соединений, представляет безусловный научный и практический интерес. В этом плане целесообразно использовать вместо обычного амина аминоакрилаты. Следовало ожидать их активного участия в фотохимическом процессе с карбонильным соединением за счет аминогруппы и вместе с тем вхождения в полимерную цепь благодаря наличию в молекуле двойной связи.

Сведения об инициирующей способности алкиламинометакрилатов в процессах полимеризации в литературе практически отсутствуют. Поэтому вопросы механизма взаимодействия ароматических карбонильных соединений с алкиламинометакрилатами, как и влияние на этот процесс природы реагентов и среды, а также их концентрации представлялись важными.

В работе использовали методы дилатометрии, спектрофотометрии и импульсного фотолиза, подробно описанные в работе [6]. Бутилметакрилат (ч.) очищали и хранили в соответствии с описанием [7]. Растворители (бензол, ацетонитрил, ДМСО) очищали по методикам, описанным в работе [8]. Диметиламиноэтилметакрилат (ТУ 38.403143-81) перегоняли под вакуумом и хранили при 8°. Исследуемые растворы облучали светом $\lambda = 365$ нм, выделяемым из спектра ламп ДКСШ-1000 и ДРШ-1000 комбинацией светофильтров УФС-2 и БС-7. Изменение интенсивности освещения достигали с помощью откалиброванных металлических сеток. Кислород воздуха из реакционного сосуда удаляли вакуумированием раствора при двукратном замораживании и размораживании. Скорость фотополимеризации определяли по формуле, приведенной в работе [7], где за объемную контракцию бутилметакрилата была взята величина 19,6% [6].

В таблице приведены результаты, характеризующие зависимость скорости фотополимеризации бутилметакрилата в присутствии диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ) от электронной структуры бензофенона (Б) и полярности среды. В этих опытах концентрация бензофенона и бутилметакрилата (БМА) составляла $3 \cdot 10^{-3}$ и 2,25 моль/л соответственно, а диметиламиноэтилметакрилата — 0,1 моль/л. Как видно из таблицы, скорость фотополимеризации падает с увеличением полярности. Заметное влияние оказывает на скорость фотополимеризации и природа заместителя в молекуле бензофенона. Отметим, что при этом мы не получили той стройной зависимости, которую обнаружили в случае систем, содержащих в качестве инициатора бензофенон и третичный амин [9]. Тем не менее можно отметить, что характер влияния полярности растворителя на скорость фотополимеризации для всех замещенных бензофенона одинаков — она уменьшается при переходе от бензола к ДМСО, хотя изменения величины скорости фотополимеризации для различных бензофенонов разные. Действительно, для бензофенона и 4,4'-дихлорбензофенона она изменяется при переходе от бензола к ацетонитрилу в 2 раза, для 4-хлорбензофенона — более чем в 3 раза, а для метоксибензофенона — более чем в 4 раза. В то же время для 4-оксибензофенона изменение полярности растворителя уменьшает скорость фотополимеризации всего в 1,3 раза.

Неожиданной оказалась обнаруженная в бензole (в отличие от других растворителей) послесветовая полимеризация. Полагаем, что послесветовая полимеризация не является постэффектом. Об этом свидетельствует то, что при облучении бензольных растворов БМА и бензофенона в присутствии аминоакрилата и трибутиламина скорость фотополимеризации в первом случае более чем в 2 раза ниже, чем во втором. Однако изменение уровня жидкости в капилляре дилатометра после прекращения облучения за 30 мин хранения раствора в темноте в первом случае составило 1,1 см, а во втором — 0,2 см.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что скорость послесветовой полимеризации в 2–2,5 раза ниже скорости фотополимеризации (измерения проводили в течение 40–45 мин после прекращения облучения). Обращает на себя внимание тот факт, что послесветовая полимеризация наблюдается только для незамещенного и монозамещенных бензофенонов. Она не обнаружена для дизамещенных бензофенонов точно так же, как и для систем, содержащих в качестве инициатора бензофенон или его производное и обычный третичный амин.

Для выяснения механизма инициирования фотополимеризации БМА бензофенонами в присутствии ДМАЭМ исследовали влияние концентрации бензофенона и БМА, а также интенсивности света на скорость фотополимеризации в различных растворителях. В этих опытах концентрацию БМА варьировали в пределах 0,5–2,25 моль/л, бензофенона — $5 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; интенсивность света изменялась более чем в 40 раз; концентрация ДМАЭМ составляла 0,1 моль/л. Соответствующие результаты приведены на рис. 1.

Влияние заместителя в бензофеноне на скорость фото- и темновой (послесветовой) полимеризации бутилметакрилата в различных средах

Соединение	[*] $v_{\text{ПФ}} \cdot 10^5$, моль/л·с			^{**} $v_{\text{ПТ}}$, моль·л·с (бензол)
	бензол	ацетонитрил	ДМСО	
4-Оксибензофенон	1,1	0,8	—	0,3
4,4'-Диметилензофенон	1,8	1,2	1,0	Нет
4-Метоксибензофенон	2,7	0,7	—	1,2
4-Хлорбензофенон	3,4	1,0	0,9	1,4
4-Метилбензофенон	3,5	1,2	—	1,4
4,4'-Дихлорбензофенон	3,6	1,8	—	Нет
Бензофенон	3,9	1,6	1,1	2,2

* Скорость фотополимеризации.

** Скорость темновой полимеризации.

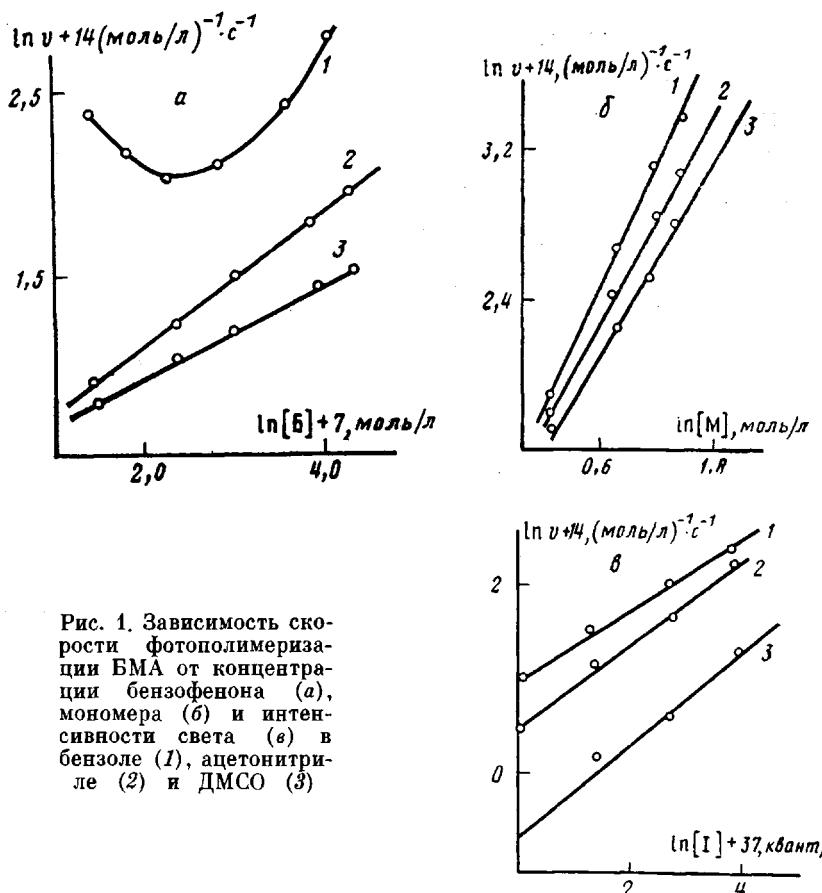


Рис. 1. Зависимость скорости фотополимеризации БМА от концентрации бензофенона (а), мономера (б) и интенсивности света (в) в бензole (1), ацетонитриле (2) и ДМСО (3)

Как следует из результатов исследования, механизм инициирования фотополимеризации БМА бензофенонами в присутствии алкиламинометакрилатов имеет свободнорадикальный характер. На это указывают как данные по влиянию на скорость фотополимеризации полярности среды (таблица), так и то, что экспериментально полученные кинетические параметры близки к соответствующим параметрам для скоростей цепных свободнорадикальных процессов¹. При этом нужно отметить, что наиболее близкое соответствие между данными, полученными экспериментально и предсказанными теорией по свободнорадикальной полимеризации [10], проявляется для зависимости по влиянию интенсивности света (рис. 1, в). Наибольшие же отклонения наблюдаются для зависимости скорости фотополимеризации от концентрации бензофенона в бензole, проходящей через минимум (сначала скорость фотополимеризации уменьшается с ростом концентрации бензофенона, а потом возрастает). На наш взгляд, это указывает на сложные фотохимические и темновые процессы, предшествующие зарождению цепи полимеризации.

Известно, что виниловые мономеры способны дезактивировать возбужденное состояние бензофенона без образования инициирующих частиц [11]. Этим, видимо, обусловлено отклонение показателя степени при концентрации мономера и бензофенона от теоретически ожидаемых значений в сторону уменьшения, что свидетельствует о замедлении увеличения

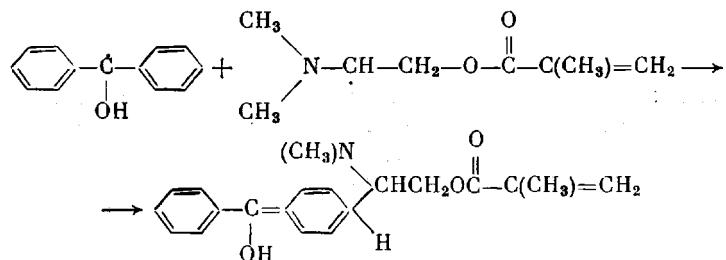
¹ Согласно работе [10], скорость фотополимеризации, инициированной свободными радикалами, можно описать выражением $v_n = k[C]^{0.5}[M]^{10.5}$, где С – концентрация инициатора, М – концентрация мономера, I – интенсивность действующего света, k – константа пропорциональности. В изучаемом нами случае показатели степени соответствующих членов уравнения скорости фотополимеризации в зависимости от растворителя изменяются в пределах 0,24–0,37 для концентрации бензофенона, 0,87–1,18 для концентрации мономера и 0,49–0,42 для интенсивности света.

скорости фотополимеризации с ростом концентрации. Такой вывод хорошо согласуется с ранее полученными результатами по исследованию фотополимеризации ММА, инициированной бензофенонами в ТГФ [6, 12]. Было показано, что в основе тушения возбужденного состояния бензофенона мономером лежат донорно-акцепторные взаимодействия реагирующих молекул, причем донором электрона служит возбужденная молекула бензофенона. Поэтому можно было ожидать, что полярность среды будет влиять на этот процесс и, следовательно, на скорость фотополимеризации. Действительно, увеличение полярности среды приводит не только к уменьшению скорости фотополимеризации БМА (таблица), но и к изменению показателей степени в кинетическом уравнении фотополимеризации: с увеличением полярности среды показатели степени при концентрации мономера и инициатора уменьшаются.

Спектрофотометрические исследования показали, что облучение бензофенона в присутствии даже незначительных количеств аминометакрилата способствует увеличению оптической плотности раствора в области полосы поглощения бензофенона. Подобные спектральные изменения наблюдались нами ранее для систем бензофенон — третичный амин только в присутствии мономера [13]. При этом, как и в ранее описанном случае, заместитель в молекуле бензофенона существенно влияет на происходящие спектральные изменения.

Образование фотопродукта, о котором судили по увеличению оптической плотности в полосе поглощения бензофенона, характерно только для бензофенона и его монозамещенных производных. Для дизамещенных бензофенона образование фотопродукта практически отсутствует. В ацетонитриле и ДМСО фотопродукт также не образуется.

По аналогии с ранее полученными результатами для подобных систем [13, 14] и на основании данных настоящей работы можно предположить, что фотопродукт образуется путем присоединения алкиламинометакрильного радикала в *пара*-положение бензольного кольца кетильного радикала



Можно было ожидать, что добавка к системе мономера, способного взаимодействовать с радикалами, уменьшит выход фотопродукта. Результаты по влиянию мономера на образование и гибель фотопродукта приведены на рис. 2. Из них видно, что небольшие количества мономера практически не влияют на образование фотопродукта. Однако дальнейшее его увеличение действительно уменьшает выход фотопродукта. Более того, если в присутствии небольших количеств мономера скорость расходования фотопродукта уменьшается (рис. 2, б), то рост концентрации мономера способствует его гибели. Это видно по величине угла наклона кинетической зависимости гибели фотопродукта от времени при разных концентрациях мономера (рис. 2, б). Укажем, что во всех случаях гибель фотопродукта хорошо описывается кинетическим уравнением второго порядка. Увеличение же скорости гибели фотопродукта с повышением концентрации указывает, вероятно, на взаимодействие фотопродукта с мономером.

Известно, что фотопродукт способен дезактивировать возбужденное состояние бензофенона [15, 16]. Кинетический расчет, проведенный в работе [6], показал, что такая дезактивация способна не только уменьшить скорость фотополимеризации, но и полностью ее ингибировать. Не исключено, что этому свойству фотопродукта и обязана ниспадающая ветвь зависимости скорости фотополимеризации от концентрации бензофенона

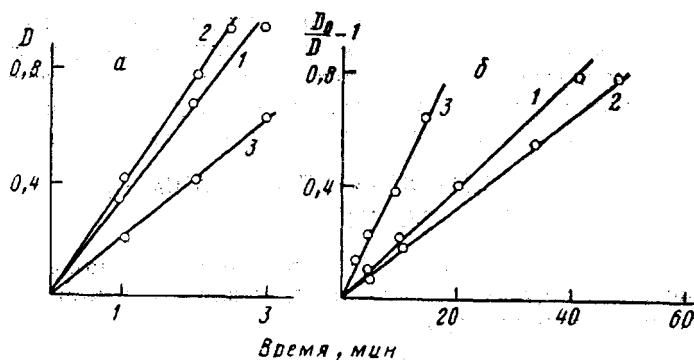


Рис. 2. Влияние БМА на образование фотопродукта при облучении (а) и его гибель в темноте (б). Содержание БМА 0 (1); 1,25 (2) и 4,50 моль/л (3)

(рис. 1, а), поскольку увеличение концентрации бензофенона несомненно приведет к увеличению выхода фотопродукта.

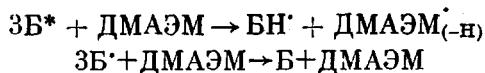
Если последнее утверждение справедливо, то подобную зависимость следовало ожидать и во влиянии на скорость фотополимеризации интенсивности действующего света, которая оказывает аналогичное действие на образование фотопродукта. Однако полученные результаты (рис. 1, в) не согласуются с высказанным предположением. Поэтому есть все основания считать, что только тушащим или фильтрующим действием фотопродукта вряд ли можно объяснить весь спектр кинетических зависимостей скорости фотополимеризации в бензole от концентрации мономера и бензофенона, а также от интенсивности света.

Вероятно, определенный вклад в характер кинетических зависимостей в бензole вносит процесс темновой полимеризации. Это тем более справедливо, что полученные необычные кинетические параметры наблюдаются лишь в бензole — именно там, где имеет место явление темновой полимеризации. В связи с этим представляет интерес вопрос о природе послесветовой полимеризации. Здесь обращает на себя внимание тот факт, что послесветовая полимеризация характерна лишь для тех систем, где образуется фотопродукт.

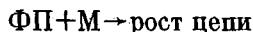
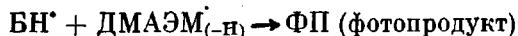
Естественно напрашивается вывод о том, что темновая полимеризация БМА в бензole инициируется фотопродуктом, образованным в результате фотохимического взаимодействия бензофенона и алкиламинометакрилата. Данный вывод согласуется с наблюдаемым фактом увеличения скорости гибели фотопродукта с ростом концентрации мономера. Отсюда, вероятно, возникают необычная зависимость скорости фотополимеризации от концентрации бензофенона и завышенные порядки по концентрации мономера, наблюдаемые экспериментально. Необходимо подчеркнуть, что способность инициировать полимеризацию в темновых условиях обладает только фотопродукт, образующийся при взаимодействии бензофенона с алкиламинометакрилатом. Другие подобного типа фотопродукты, которые образуются при облучении бензофенона в спиртах, эфирах или в присутствии третичных аминов и виниловых мономеров в бензole, таким свойством не обладают [7, 13, 17].

Таким образом, полученный нами материал показывает, что в основе инициирования фотополимеризации мономеров бензофенона-алкиламинометакрилатными системами лежит сложный процесс,ключающий ряд конкурирующих фотохимических и темновых стадий. Тем не менее можно определенно сказать, что в основе инициирования лежит фотовосстановление бензофенона аминоакрилатом с образованием кетильного и амино-метакрилалкильного радикала. В то же время данные по влиянию заместителя в молекуле бензофенона и природы среды на скорость фотополимеризации не дают основания заключить, что фотовосстановление проходит через стадию образования комплекса с переносом заряда, как это имело место при взаимодействии возбужденных молекул бензофенона с

аминами. Отсутствие четких закономерностей, указывающих на это, вероятнее всего связано с протеканием двух конкурирующих стадий в фотокомическом процессе: фотовосстановления за счет аминогруппы молекулы алкиламиноакрилата и перехода возбужденного состояния бензофенона в основное за счет метакрилатного остатка молекулы



Наложение последующих темновых реакций полученных радикалов — образование фотопродукта и его взаимодействие с мономером в инициировании темновой полимеризации



также существенно влияет на кинетику брутто-процесса фотополимеризации. При этом, по всей видимости, темновая полимеризация и фотополимеризация в стационарных условиях протекают параллельно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morgan C. R., Kyle D. R. // J. Radiat. Cur. 1983. V. 10. № 4. Р. 4.
2. Plews G., Phillips R. // J. Coat. Technology. 1979. V. 51. № 648. Р. 69.
3. Гранчак В. М., Лазаренко Э. Т., Токарчик З. Г., Шерстюк В. П. А. с. 974327 СССР // Б. И. 1982. № 42. С. 219.
4. Gatchais R. L., Wostratrhy D. // J. Radiat. Cur. 1983. V. 10. № 3. Р. 4.
5. Poortere M. Dc., Ducarme A., Dufour P. Merch Y. // J. Oil and Colour Chemists Assoc. 1978. V. 61. Р. 195.
6. Гранчак В. И. // Дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИФХ АН УССР. 1977. 174 с.
7. Bloch H., Ledwith A., Taylor A. R. // Polymer. 1971. V. 12. № 3. Р. 271.
8. Лабораторная техника органической химии // Под ред. Кейла Б. М. М., 1966. 752 с.
9. Гранчак В. М., Чемерская З. Ф., Дилюнг И. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 276.
10. Багдасарьян Х. С. // Теория радикальной полимеризации. 2-е изд., М., 1966. 300 с.
11. Merlin A., Longnot D. Y., Fonassier Y. P. // Polymer Bull. 1980. V. 3. № 1. Р. 1.
12. Гранчак В. М., Шерстюк В. П., Дилюнг И. И. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. № 3. С. 612.
13. Гранчак В. М., Кондратенко П. А., Дилюнг И. И. // Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. № 1. С. 43.
14. Colman P., Dunne A., Quinn M. F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1976. V. 72. № 11. Р. 2605.
15. Yang N. C., Murov S. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 12. Р. 2852.
16. Chilton J., Ciering L., Steel G. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 7. Р. 1865.
17. Гранчак В. М., Шерстюк В. П., Дилюнг И. И. // Теорет. и эксперим. химия. 1977. Т. 13. № 2. С. 257.

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

Поступила в редакцию
21.11.88

A. Yu. Tarasyuk, V. M. Granchak, I. I. Dilung

SOLUTION PHOTOPOLYMERIZATION OF BUTYL METHACRYLATE INITIATED WITH BENZOPHENONES IN THE PRESENCE OF DIMETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE

Summary

The mechanism of initiation of photopolymerization of butyl methacrylate with benzophenones in the presence of dimethylaminoethyl methacrylate in media of different polarity has been studied by dilatometry and spectrophotometry methods. The initiation is shown to be carried out by radicals formed as a result of photoreduction of benzophenone with alkylamino methacrylate. For any nature of a medium photopolymerization has the free-radical character. Kinetic parameters of the process are presented. No regularities in the effect of a substituent in benzophenone on the rate of photopolymerization were observed. Unlike polar media in benzene solutions the dark (after-light) polymerization is observed being apparently a result of interaction of a monomer with the intermediate photoproduct in dark conditions.