

УДК 541(64+14):547.39

**ФОТОСЕНСИЛИЗИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИСТЕМ,
НА ОСНОВЕ ТРИЭТИЛАМИНА И СОПОЛИМЕРА
БЕНЗОФЕНОН-*n*-ИЗОПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬМЕТАКРИЛАТА
И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

© 1998 г. А. Ф. Маслюк, В. В. Агеева, В. А. Храновский,
Г. К. Березницкий, И. М. Сопина, С. Ф. Керча

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
253160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 10.07.97 г.
Принята в печать 07.07.98 г.

Методом термоинициированной сополимеризации метилметакрилата с бензофенон-*n*-изопропиленгликольметакрилатом синтезированы сополимеры с различным содержанием боковых *n*-изопропиленгликольбензофеноновых фрагментов в полимерной цепи. На их основе создан ряд донорно-акцепторных систем с различным соотношением донора протонов (триэтиламина) и акцептора протонов (сополимера бензофенон-*n*-изопропиленгликольметакрилата с метилметакрилатом) для фотосенсилизированной полимеризации метилметакрилата. Установлено, что основным источником образования свободных алкиламино-радикалов, обеспечивающих фотополимеризацию метилметакрилата при УФ-облучении, является триэтиламин.

В последние годы в области фотохимии полимеров наметились и успешно проводятся перспективные с научной и прикладной точек зрения исследования по созданию высокомолекулярных хромофорсодержащих светочувствительных соединений и использование их в качестве фотосенсилизаторов отверждения полимеризационно-способных мономеров и(или) олигомеров [1, 2]. Такой интерес к донорно-акцепторным системам на основе полимерных фотосенсилизаторов (ПФС) обусловлен в первую очередь способностью последних устранять ингибирующее влияние кислорода воздуха в процессе фотополимеризации полимеризационноспособных мономеров или олигомеров. Кроме того, эти системы обладают такими свойствами как слабый запах, нелетучесть, отсутствие низкомолекулярных продуктов фотолиза и т.п. ПФС привлекают к себе внимание еще и тем, что при УФ-облучении они наряду со способностью переходить в метастабильное (бирадикальное) состояние на стадии фотосенсилизации, принимают одновременно активное участие в качестве одного из структурирующих

(модифицирующих) и светостабилизирующих компонентов фотоотверженного полимерного материала. Полимерные донорно-акцепторные системы представляют собой систему, состоящую из полимерного фотосенсилизатора (акцептора протонов) и активатора (донора протонов), которые находятся между собой в определенном соотношении. В качестве наиболее эффективных акцепторов протонов применяют бензофенон и его многочисленные производные, а активаторов – третичные алкил(арил)амины [3–5].

Проблеме синтеза полимерных фотосенсилизаторов посвящено относительно небольшое количество работ [6]. Подобные полимеры получают главным образом методом свободнорадикальной термической сополимеризации соединений, содержащих ненасыщенные (акрилатные) и бензофеноновые группы [6]. Известен также способ получения ПФС методом поликонденсации диолов или диаминов с дикарбоновыми кислотами, содержащими фотоактивные фрагменты [7].

Исследования, направленные на поиск новых высокоэффективных светочувствительных полимерных фотосенсибилизаторов, создание на их основе донорно-акцепторных систем и изучение влияния природы и соотношения хромофорных (акцепторных) и донорных (третичных аминных) групп на конечные свойства фотополимерного материала, представляют значительный научный и практический интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензофенон-*n*-изопропиленгликольметакрилат (БГМ) ($n_D^{20} = 1.5178$, $d_4^{20} = 1.2116 \text{ г/см}^3$) получали по доработанному методу [8]. Идентификацию БГМ проводили методом ИК- и УФ-спектроскопии. В ИК-спектре БГМ наблюдаются полосы поглощения, свойственные как бензофеноновому фрагменту, так и метакрилатной группе. Это полосы колебаний *пара*-замещенных бензольных колец и валентных колебаний $\nu_{C=O}$ кетонного карбонила 1680 см^{-1} , а также полосы поглощения 1740 , 1640 и 1280 см^{-1} метакрилатной группы, которые ответственны за валентные колебания связей $>C=O$, $>C=C<$ и $-C-O-C-$ соответственно (ИК-спектры не приведены). Для УФ-спектров БГМ, полученных в этанольном растворе, характерны полосы поглощения с максимумами 252 и 340 нм .

ММА очищали по известной методике [9]. Триэтиламин использовали после перегонки: $T_{\text{кип}} = 89-90^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.4008$.

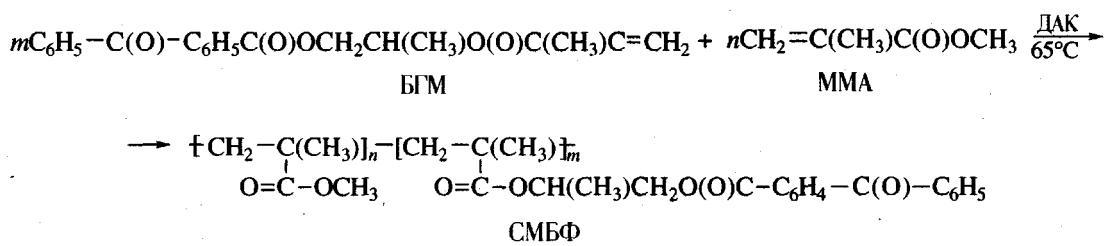
Характеристическую вязкость $[\eta]$ фотополимеров, растворенных в бензole, определяли на вискозиметре Уббелоде при 25°C .

Фотополимеры исследовали в виде пленок толщиной 0.2 мм, которые получали в тефлоно-вой ячейке без перемешивания реакционной массы при воздействии УФ-излучения и температуре 25°C в течение 5–7 мин. Фотоотверждение дегазированной реакционной массы проводили в условиях, исключающих контакт с кислородом воздуха.

В качестве источника УФ-излучения использовали лампы ЛУФ-80-04 ($\lambda = 300$ – 400 нм). Предел прочности σ (МПа) фотополимеров и относительное удлинение ξ (%) при разрыве определяли на установке РМ-30-1 при скорости растяжения 100 мм/мин и температуре 25°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез полимерных фотосенсибилизаторов-сополимеров бензофенон-*n*-изопропиленгликольметилметакрилата и метилметакрилата (**СМБФ**) с различным содержанием в боковой цепи бензофеноновых фрагментов осуществляли методом свободно радикальной термоинициированной сополимеризации БГМ с ММА. С copолимеризацию проводили при 65–70°C в присутствии 5×10^{-3} моль/л ДАК в растворе в бензоле. В общем виде реакцию сополимеризации БГМ с ММА можно представить уравнением



Полимерные фотосенсибилизаторы СМБФ, полученные путем высаждения гексаном или диэтиловым эфиром из бензольного раствора реакционной массы, представляют собой белые порошкообразные вещества, хорошо растворимые в бензоле, ацетоне, хлористом метилене и других полярных растворителях.

На рис. 1 представлены ИК-спектры полученного сополимера СМБФ-32 (содержание звеньев

БГМ в сополимере 32 мас. %), а также чистых БГМ и ПММА. Как видно из этого рисунка, в ИК-спектре СМБФ (спектр 1) присутствуют полосы как ПММА (1740, 1470, 1270, 1220 и 1180 см^{-1} – спектр 3), так и звеньев БГМ с бензофеноновым фрагментом (1740, 1680, 1610, 1590, 1340 и 1280 см^{-1} – спектр 2). Однако следует отметить, что в спектре СМБФ четко наблюдаются полосы 1610 и 1680 см^{-1} бензофенонового фраг-

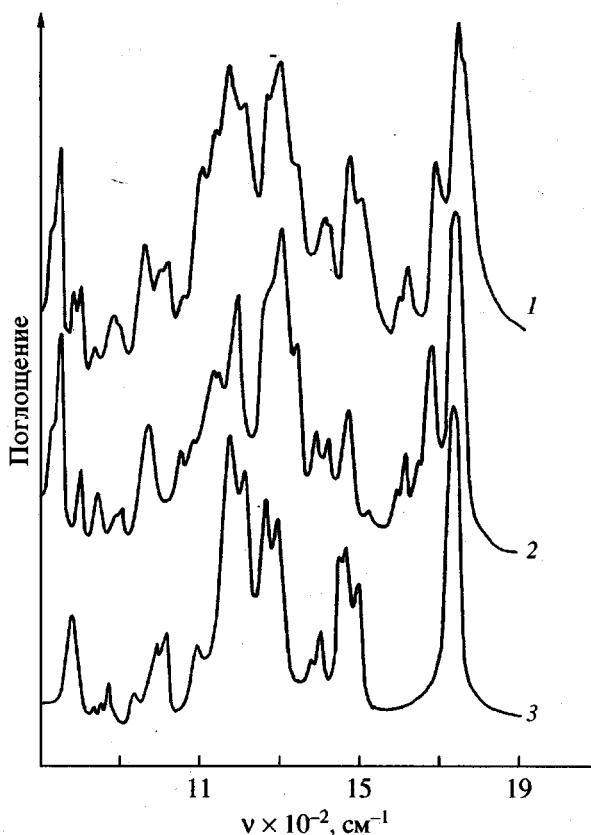


Рис. 1. ИК-спектры поглощения: 1 – СМБФ, 2 – БГМ, 3 – ПММА.

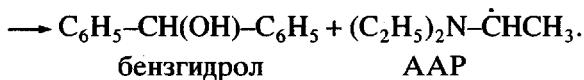
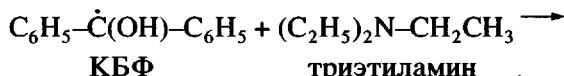
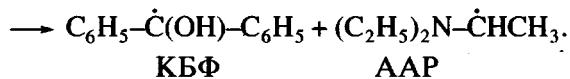
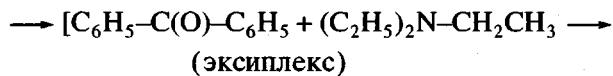
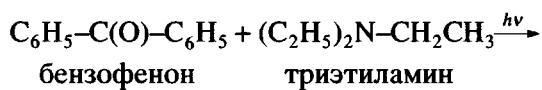
мента, которые находятся в области, свободной от характерных полос поглощения ПММА. В то же время имеются полосы поглощения ПММА, которые перекрываются спектром звеньев БГМ. Данное обстоятельство существенно затрудняет определение количественного содержания звеньев ММА и БГМ в макроцепи полимерных фотосенсибилизаторов СМБФ по соотношению интенсивностей полос поглощения в ИК-спектрах.

Поэтому содержание звеньев БГМ в сополимерах определяли с помощью метода УФ-спектроскопии. Полоса поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 252$ нм в УФ-спектре БГМ, обусловленная $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом в бензофеноновом фрагменте, имеет большую интенсивность ($\epsilon = 20000$ л/моль см), что позволяет обнаруживать очень малые (10^{-2} – 10^{-3} мас. %) концентрации БГМ. Количество звеньев БГМ в сополимерах определяли с помощью предварительно построенной зависимости интенсивности в максимуме полосы 252 нм от соотношения БГМ и ПММА в растворе хлористого метилена.

Изучение фотосенсибилизированного отверждения полимеризационноспособных соединений, например ММА, в присутствии донорно-акцептор-

ных систем на основе полимер-мономерных (СМБФ-триэтиламин) систем, показало высокую эффективность этого способа фотоотверждения и возможность целенаправленного модификаирования конечных свойств фотополимера. Это подтверждают данные таблицы. Видно, что фотополимеризация мономеров типа ММА в присутствии ДАС на основе СМБФ (акцептора протонов) с различным количеством боковых бензофеноновых фрагментов и триэтиламина (донара протонов) независимо от содержания в СМБФ боковых бензофеноновых фрагментов во всех случаях приводит к образованию линейных фотополимеров. Последние хорошо растворимы в полярных растворителях, таких как ацетон, бензол, хлористый метилен и т.п.

Химический процесс образования линейных полимеров, при фотополимеризации ММА в рассматриваемых условиях, видимо, можно представить следующим образом. При воздействии УФ-излучения ($\lambda = 300$ – 400 нм) происходит образование эксиплекса вида СМБФ-триэтиламин, в котором осуществляется фотохимическая окисительно-восстановительная реакция. Как было показано методом УФ-спектроскопии на модельных системах, как правило представляющих собой бензольный раствор бензофенона и алкил(арил)третичных аминов [10], результатом этого процесса является цепь последовательно протекающих химических реакций, а именно, фотовосстановление бензофеноновой группы по двухступенчатому механизму. В начале процесса наблюдается образование неактивного кетиленбензофенонового радикала (КБФ), а затем фотовосстановление КБФ до бензгидрола, увеличивающее концентрацию алкиламинарадикалов ($(C_2H_5)_2N\dot{-}CH_2CH_3$ (AAP) в фотоотверждаемой системе:

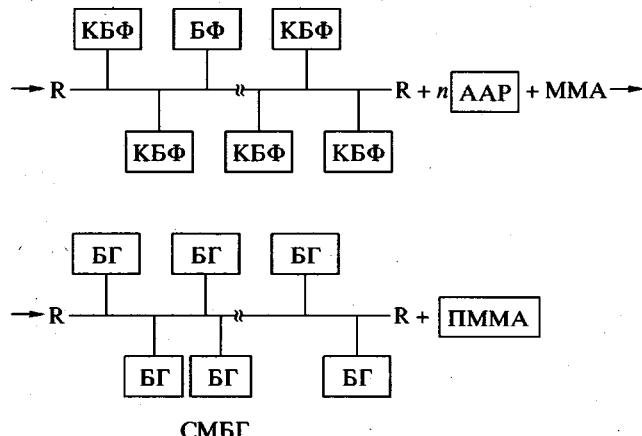
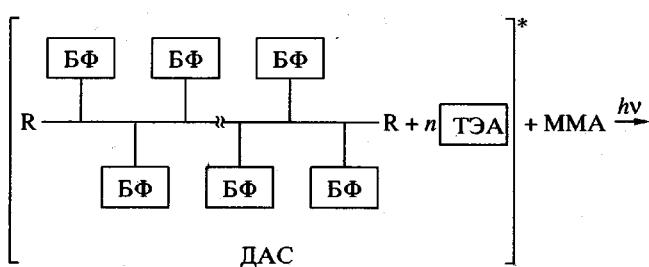


Некоторые свойства фотополимеров MMA, полученных в присутствии донорно-акцепторных систем

Донорно-акцепторная система	Содержание звеньев бензофенона в СМБФ, мас. %	Концентрация $c \times 10^2$, моль/л		[η] фотополимера MMA, дл/г	Предел прочности при разрыве σ , МПа	Относительное удлинение при разрыве ϵ , %
		звеньев бензофенона	триэтиламина			
1	8	1.0	1	0.94	42	37
2	8	1.0	3	—	47	30
3	8	1.0	6	—	42	25
4	8	1.0	10	0.48	55	20
5	8	1.0	16	0.37	66	15
6	20	2.4	10	0.42	44	16
7	46	6.0	10	0.40	40	20

Фотосенсибилизированная полимеризация MMA, основанная на донорно-акцепторном механизме, при котором образование первичных алкиламино-радикалов осуществляется путем УФ-облучения ДАС (СМБФ–триэтиламин) представляет значительный интерес с точки зрения структуры и свойств получаемых фотополимеров.

Экспериментальные данные, свидетельствующие об образовании линейных полимеров при фотосенсибилизированной полимеризации MMA по предложенной схеме окислительно-восстановительного процесса, дают основание заключить, что на боковых бензофеноновых фрагментах СМБФ практически не происходит роста цепи. СМБФ выполняет роль полифункциональной макромолекулы со статистическим нерегулярным распределением в ней активных бензофеноноодержащих акцепторов протонов. Отсюда следует, что реакция фотосенсибилизированной полимеризации MMA осуществляется только лишь ААР по следующей возможной схеме



(БФ – бензофенон, ТЭА – триэтиламин, БГ – бензогидрол).

Приведенная схема фотополимеризации MMA подтверждается данными таблицы (системы 1, 4, 5), из которой следует, что увеличение количества триэтиламина, которое равносильно повышению концентрации ААР, при постоянном содержании бензофеноновых фрагментов 1×10^{-2} моль/л, ведет к уменьшению ММ полимера (понижение [η] от 0.94 до 0.37 дл/г) и соответственно росту предела прочности при разрыве до 42–66 МПа за счет повышения жесткости цепей фотополимера. В то же время последовательное увеличение содержания СМБФ в пределах $(1-6) \times 10^{-2}$ моль/л, бензофеноновые фрагменты которого практически полностью восстанавливаются до бензогидрольных

фрагментов с образованием СМБГ, но при постоянной и достаточно высокой (оптимальной) концентрации триэтиламина (10×10^{-2} моль/л) ведет к уменьшению σ до 55–40 МПа, не оказывая существенного влияния на величину молекулярной массы ПММА ($[\eta] = 0.48\text{--}0.40$ дл/г – таблица, системы 4, 6, 7). Следует отметить, что во всех рассмотренных примерах фотополимеризации ММА достигается высокая степень превращения метакрилатных групп (85–95%) в конечном материале.

Таким образом, в общем случае, донорно-акцепторная система типа СМБФ–триэтиламин выполняет в фотоотверждаемой системе (ММА) по крайней мере две наиболее важные функции. Во-первых, функцию генератора свободных радикалов (алкиламино-радикалов) и, во-вторых, пластификатора (модификатора), в качестве которого выступает образовавшийся в результате реакции фотовосстановления СМБГ. Поэтому, естественно, что увеличение содержания в ПММА пластификатора типа СМБГ обусловливает понижение прочностных свойств конечного полимерного материала (таблица, системы 4, 6, 7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carlini C., Ciardelli F., Donati D., Gurzoni F. // Polymer. 1983. V. 24. № 5. P. 599.
2. Carlini C., Toniolo L., Rolla P., Barigelli F., Bortolus P., Flamigni L. // New Polym. Mater. 1987. V. 1. P. 63.
3. Typpo H. Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967. С. 328.
4. Гиллем Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988.
5. Грищенко В.К., Маслюк А.Ф., Гудзера С.С. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. Киев: Наукова думка, 1985. С. 208.
6. Bailey D., Tirrell D., Pinazzi C., Vogl O. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 2. P. 312.
7. Rabek J.F., Zaleski A. // Polimery tworzywa wielkokształtkowe. 1970. V. 15. № 9. С. 437.
8. Carlini C., Curzoni F. // Polymer. 1983. V. 24. № 1. P. 101.
9. Коротков А.А., Миценгендер С.П., Красулина В.Н., Волкова Л.А. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 9. С. 1319.
10. Гранчак В.М., Кондратенко П.А., Дилунг И.И. // Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. № 1. С. 43.

Polymerization of Methyl Methacrylate Photosensitized by the Systems Derived from Triethylamine and Benzophenone-*p*-isopropylene Glycol Methacrylate–Methyl Methacrylate Copolymer

A. F. Maslyuk, V. V. Ageeva, V. A. Khranovskii, G. K. Bereznitskii,
I. M. Sopina, and S. F. Kercha

Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 253160 Ukraine

Abstract—Copolymers with varying content of *p*-isopropylene glycol benzophenone fragments in the polymer chain were synthesized by the thermal copolymerization of methyl methacrylate and benzophenone-*p*-isopropylene glycol methacrylate. Based on these copolymers, donor–acceptor systems with various ratios of proton donor (triethylamine) and proton acceptor (benzophenone-*p*-isopropylene glycol methacrylate–methyl methacrylate copolymer) were obtained, which can be used in the photosensitized polymerization of methyl methacrylate. It is found that triethylamine is the main source of free alkylamino radicals ensuring photopolymerization of methyl methacrylate under the action of UV irradiation.