

УДК 541(64+14):547.39

**ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИСТЕМ ИЗОБУТИЛОВЫЙ ЭФИР
n-БЕНЗОФЕНОНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ-СОПОЛИМЕР
ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА
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 29.09.97 г.
Принята в печать 07.07.98 г.

Методом термоинициированной сополимеризации MMA с диметиламиноэтилметакрилатом синтезированы сополимеры с боковыми третичными аминогруппами. Фотосенсибилизированную полимеризацию MMA осуществляли в присутствии донорно-акцепторных систем с различным соотношением акцептора (изобутилового эфира *n*-карбоновой кислоты) и донора (сополимера диметиламиноэтилметакрилата с метилметакрилатом). Высказано предположение о возможных структурах фотосополимеров, а также о химическом процессе их образования в зависимости от содержания сополимера диметиламиноэтилметакрилата и метилметакрилата в донорно-акцепторной системе.

Процесс ускорения фотохимического образования полимеров по свободнорадикальному механизму может осуществляться путем как фотоподжигания, так и фотосенсибилизации [1]. Фотосенсибилизация представляет собой фотохимический окислительно-восстановительный или донорно-акцепторный процесс инициированного отверждения полимеризационноспособных соединений при воздействии УФ-излучения. В фотоотверждаемой массе донорно-акцепторная система выполняет функцию генерации свободных радикалов при УФ-облучении. Ее эффективность определяется природой и соотношением акцептора (фотосенсибилизатора) и донора протонов (третичного амина).

В последние годы значительный интерес проявляется к синтезу и использованию новых полимерных компонентов донорно-акцепторной системы [2, 3].

В настоящее время наиболее широко используемыми и эффективными акцепторами прото-

нов являются бензофенон и его многочисленные производные, а активаторами – третичные алкил(арил)амины [1, 4, 5]. Следует отметить, что в научной литературе по проблеме синтеза и использования полимерных компонентов донорно-акцепторной системы имеется сравнительно мало сведений. Однако известно, что полимерные фотосенсибилизаторы и активаторы получают главным образом методом свободнорадикальной термической сополимеризации соединений акрилового ряда и ненасыщенных бензофеноновых или третичных аминогрупп [6].

Цель настоящей работы – синтез полимерных активаторов (сополимеров диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ) и MMA) с различным содержанием звеньев ДМАЭМ в полимерной цепи; создание на их основе донорно-акцепторных систем и исследование свойств фотополимеров, полученных при фотосенсибилизированной полимеризации MMA.

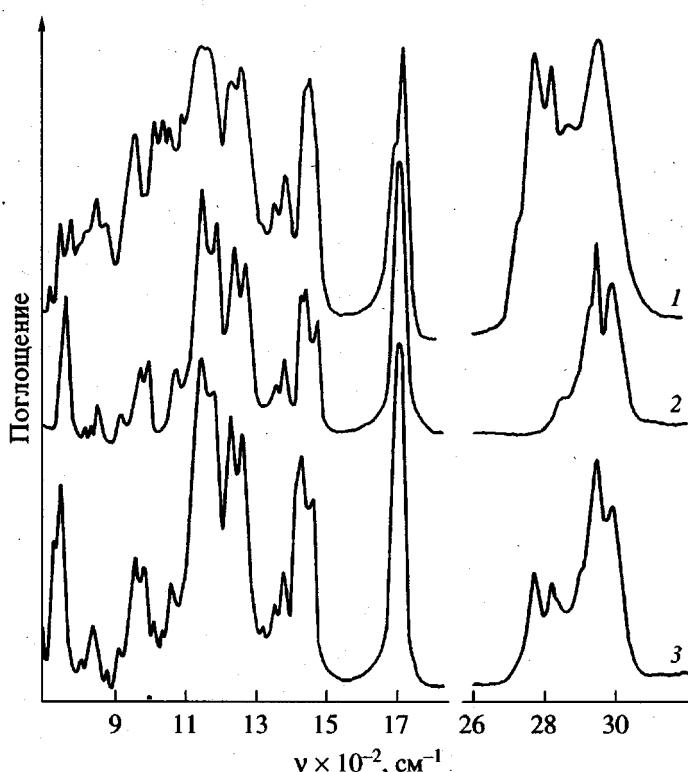


Рис. 1. ИК-спектры поглощения полимеров (пленки, полученные из бензольного раствора): 1 – ПДМАЭМ, 2 – ПММА, 3 – СПМТА-30 (соотношение ДМАЭМ : ММА = 30 : 70 мас. %).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДМАЭМ производства АО НПП “Ярсинтез” использовали после вакуумной перегонки: $T_{\text{кип}} = 65\text{--}66^\circ\text{C}/1067 \text{ Па}$ ($n_D^{20} = 1.4391$, $d_4^{20} = 0.9320 \text{ г}/\text{см}^3$).

Для количественного определения звеньев ДМАЭМ в сополимере получали его гомополимер путем термоинициированной полимеризации в присутствии ДАК при 65–70°C и концентрации ДАК 5×10^{-3} моль/л (рис. 1, спектр 1).

Изобутиловый эфир *n*-бензофенонкарбоновой кислоты (ИББК) синтезировали этирификацией *n*-бензофенонкарбоновой кислоты изобутиловым спиртом. ИББК – слегка окрашенная жидкость с $T_{\text{кип}} = 175\text{--}178^\circ\text{C}/400 \text{ Па}$ ($n_D^{20} = 1.5618$, $d_4^{20} = 1.1470 \text{ г}/\text{см}^3$). Характеристическую вязкость $[\eta]$ фотополимеров, растворенных в бензоле, определяли на вискозиметре Уббелоде при 25°C. ММА очищали по известной методике [7].

Фотополимеры исследовали в виде пленок толщиной 0.2 мм, которые получали в тефлоновой ячейке без перемешивания реакционной массы путем воздействия УФ-излучения при темпе-

ратуре 25°C в течение 7 мин. Фотоотверждение дегазированной реакционной массы проводили в условиях, исключающих контакт с кислородом воздуха.

Концентрацию метакрилатных групп в процессе УФ-отверждения определяли как в полимеризационной массе, так и в конечном фотополимере по интенсивности ИК-полосы поглощения валентных колебаний $\nu_{\text{C=C}}$ в области 1640 см^{-1} [8].

В качестве источника УФ-излучения использовали лампы ЛУФ-80-04 с потоком излучения в интервале длин волн 300–400 нм, энергетическая освещенность которой в приемной плоскости равнялась в среднем $10.54 \times 10^{-3} \text{ Вт}/\text{м}^2$.

Предел прочности σ фотополимеров и их относительное удлинение при разрыве ϵ , определяли на установке РМ-30-1 при скорости растяжения 100 мм/мин и температуре 25°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез сополимеров ДМАЭМ–ММА (СПМТА) проводили путем сополимеризации в растворе

в бензоле ДМАЭМ с ММА в присутствии ДАК (5×10^{-3} моль/л) при 65–70°C.

Трет-аминосодержащие сополимеры, выделенные из бензольного раствора реакционной массы путем осаждения гексаном или диэтиловым эфиром, представляют собой белые порошкообразные вещества, хорошо растворимые в хлористом метилене, ацетоне, бензоле и других растворителях.

Содержание боковых третичных аминогрупп в макромолекуле СПМТА регулировали соотношением между собой ДМАЭМ и ММА. Как видно из табл. 1, получены СПМТА с различным содержанием звеньев ДМАЭМ в полимерной цепи с приблизительно одинаковой ММ, о чем свидетельствуют значения $[\eta]$.

На рис. 1 представлены ИК-спектры гомополимеров – полидиметиламиноэтилметакрилата (ПДМАЭМ) (спектр 1), ПММА (спектр 2) и сополимера – СПМТА-30 (спектр 3, соотношение ДМАЭМ : ММА = 30 : 70 мас. %). Как видно, в спектре сополимера присутствуют все полосы поглощения, которые наблюдаются в спектрах гомополимеров. Анализ этих спектров (с целью выбора аналитических полос для определения состава) показывает, что областью, которая не полностью перекрывается спектрами гомополимеров, является область валентных колебаний групп CH_3 . Это объясняется тем, что асимметричные и симметричные колебания метильных групп чувствительны к химической природе и электронному состоянию атома, к которому они присоединены [9].

Так, полосы поглощения 2780 и 2830 cm^{-1} в спектрах ПДМАЭМ и СПМТА относятся к асимметричным и симметричным CH_3 -колебаниям группы $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Эта область свободна от поглощения в спектре ПММА (спектр 2). Колебания метильных групп ПММА обусловливают полосы поглощения при 2960 и 2995 cm^{-1} , первая из которых перекрывается полосой 2963 cm^{-1} ПДМАЭМ (CH -колебания в группе $\text{C}-\text{CH}_3$). Таким образом, в качестве аналитических были выбраны полосы 2780 cm^{-1} (звенья ДМАЭМ) и 2995 cm^{-1} (звенья MMA). В то же время близкое соседство полосы 2963 cm^{-1} ПДМАЭМ может отражаться на интенсивности в максимуме полосы 2995 cm^{-1} ПММА в спектре СПМТА, поэтому количественное определение состава полученных сополимеров основно-

Таблица 1. Некоторые характеристики СПМТА

| Полимерный активатор | Содержание звеньев ДМАЭМ в СПМТА, мас. % | | Содержание звеньев ДМАЭМ в СПМТА $[\eta]$, дL/g | Плотность d_4^{25} , г/см ³ |
|----------------------|------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------|------------------------------------------|
| | заданное | найденное | | |
| СПМТА-5 | 5 | 4.8 | 0.216 | 1.1900 |
| СПМТА-10 | 10 | 10.0 | 0.229 | — |
| СПМТА-15 | 15 | 15.3 | 0.215 | — |
| СПМТА-30 | 30 | 30.5 | 0.225 | — |
| СПМТА-50 | 50 | 48.5 | 0.210 | 1.2135 |

вывалось на исследовании модельных смесей гомополимеров [10].

Полученная градуировочная кривая зависимости отношения оптических плотностей в максимуме полос 2780 и 2995 cm^{-1} от массового соотношения гомополимеров ПДМАЭМ и ПММА, позволила с высокой точностью определить содержание *трет*-аминогрупп в СПМТА. Однако следует отметить, что наблюдается незначительное отклонение от прямолинейного участка кривой при содержании ДМАЭМ в смеси гомополимеров выше 40 мас. %, что обусловлено частичным перекрыванием полос 2863 и 2995 cm^{-1} . С помощью построенной таким образом зависимости по измеренному соотношению D_{2780}/D_{2995} устанавливается количественный состав полученных сополимеров. Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что найденный и задаваемый составы находятся в хорошем соответствии.

Синтезированные сополимеры с боковыми третичными аминосодержащими звеньями в дальнейшем использованы в донорно-акцепторных системах для фотосенсибилизированной полимеризации MMA в качестве полимерного донора протонов в паре с фотосенсибилизатором – ИББК в мольном соотношении по функциональным группам [третичный амин] : [бензофенон] = 10/1.

Фотосенсибилизированная полимеризация MMA, основанная на донорно-акцепторном механизме, при котором в процессе УФ-облучения реакционной массы в присутствии акцептора протонов (ИББК) происходит образование первичных

свободных алкиламинарадикалов на макромолекулярной цепи СПТМА, представляет значительный интерес с точки зрения структуры и свойств полученных фотополимеров.

Данные табл. 2 показывают, что при фотополимеризации MMA с участием донорно-акцеп-

торных систем на основе СПТМА образуется линейная гребнеобразная или сшитая структура фотополимера. Ниже представлены наиболее вероятные структуры, образованные фотосенсибилизированной донорно-акцепторной системой при полимеризации MMA.

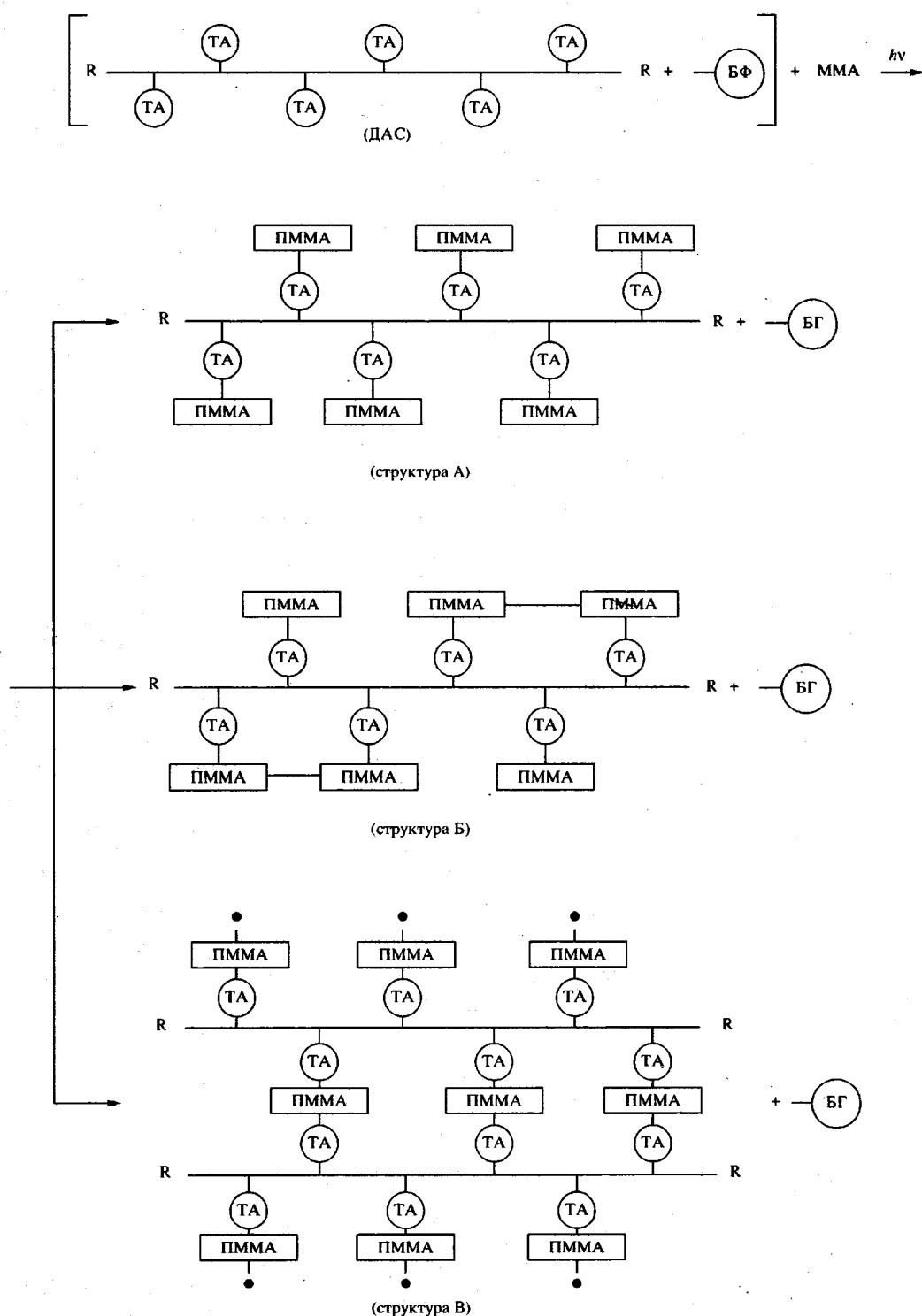


Таблица 2. Зависимость физико-химических и механических свойств фотополимеров на основе MMA от природы и концентрационного соотношения компонентов донорно-акцепторной системы ИББК : СПМТА

| Донорно-акцепторная система | Концентрация компонентов системы $c \times 10^2$, моль/л | | Характеристическая вязкость фотополимеров $[\eta]$, дл/г | Предельная степень превращения MMA** $\alpha_{\text{пред}} \%$ | Предел прочности при разрыве σ , МПа | Относительное удлинение при разрыве ϵ , % |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| | фотосенсибилизатор (ИББК) | звеньев <i>трет</i> -диметиламиногрупп в СПМТА* | | | | |
| 1 | 1 | 1(СПМТА-5) | 1.28 | 85 | 52 | 30 |
| 2 | 1 | 3(СПМТА-15) | — | 85 | 50 | 28 |
| 3 | 1 | 6(СПМТА-30) | 1.15 | 90 | 63 | 20 |
| 4 | 1 | 10(СПМТА-50) | — | 90 (B) | 53 | 30 |
| 5 | 2.4 | 10(СПМТА-50) | — | 90 (B) | 58 | 25 |
| 6 | 4 | 10(СПМТА-50) | — | 90 (B) | 64 | 20 |
| 7 | 6 | 10(СПМТА-50) | — | 90 (B) | 71 | 15 |
| 8 | 6 | 6(СПМТА-30) | 0.94 | 90 | 59 | 20 |

* Цифра после СПМТА обозначает содержание *трет*-диметиламиногрупп в сополимере, мас. %.

** В – спиртая структура фотополимера.

Здесь структура А – линейный гребнеобразный полимер; структура Б – смешанная, т.е. линейная гребнеобразная и циклическая; структура В – спиртая (трехмерная). (БФ) – ИББК; (ТА) – третичные аминогруппы, (БГ) – бензидиол.

Образование структуры А или В определяется только соотношением сомономеров ДМАЭМ (третичные амины) и MMA в полимерной цепи СПМТА. Поскольку источником свободных алкиламинарадикалов являются боковые третичные диметиламины, естественно предположить, что полимеризация MMA происходит на цепях СПМТА с образованием фотополимеров структуры А или В. При этом следует заметить, что формирование структуры А или В зависит от механизма обрыва растущей цепи ПММА: рекомбинация и(или) диспропорционирования. Из литературных данных известно, что наиболее вероятной реакцией обрыва цепи при низких температурах (ниже 30°C) является реакция рекомбинации [11]. Как показывает опыт, обрыв цепи полимеризации MMA при 80°C в основном проходит по реакции диспропорционирования, а начиная с 60°C и ниже, главная роль реакции обрыва цепи принадле-

жит рекомбинации. При этом отмечается существенная температурная зависимость константы скорости реакции диспропорционирования, которая сильно уменьшается при понижении температуры с 80 до 30°C. Поскольку фотополимеризацию MMA в нашем случае проводили при 25°C, можно предположить, что реакция диспропорционирования играет незаметную роль. Тогда вполне обоснованным можно считать предположение, что обрыв цепи ПММА осуществляется как атомами водорода, которые отщепляются при УФ-облучении от α -углеродного атома у азота аминогруппы СПМТА в процессе образования алкиламино-радикалов, так и за счет циклообразования на цепи СПМТА по реакции рекомбинации (структуре Б).

Таким образом, наряду с образованием структуры А по псевдомономолекулярному (водородному) механизму обрыва растущей ПММА-цепи на СПМТА вполне вероятно образование циклической структуры Б, которая может реализоваться в результате рекомбинационного обрыва растущих боковых цепей в пределах одной полимерной молекулы СПМТА.

В то же время данные табл. 2 (системы 3, 4) показывают, что существует определенная область содержания третичных аминных групп

в СПМТА, в пределах которой осуществляется переход фотополимера от линейного гребнеобразного (структура А) к сшитому (структура В). Например, образование структуры А при фотополимеризации ММА происходит в пределах содержания *трет*-аминных групп в СПМТА 5–30 мас. % (табл. 2, системы 1–3). Образование фотополимера сшитой структуры С наблюдается при содержании третичных аминных групп в СПМТА 50 мас. % и выше (системы 4–7), видимо, за счет значительного увеличения реакционных алкиламинорадикальных центров, что, естественно, ведет к уменьшению длины прививаемых полимерных ПММА цепей на СПМТА. В этом случае ММА выступает в качестве сшивывающего реагента полимерных цепей *трет*-аминосодержащего сополимера. Как видно, фотосенсибилизатор ИББК в рассматриваемой фотоотверждаемой среде выполняет роль электронопротонакцептора, восстанавливавшегося до бензидрола и, таким образом, не оказывающего влияния на формирование структуры фотополимера независимо от содержания ИББК в донорно-акцепторной системе.

Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что изменение характеристической вязкости (системы 1, 3, 8) свидетельствует об образовании фотополимера структуры А с различной величиной ММ, прививаемых на сополимере полиметилметакрилатных цепей. При этом, наибольшая ММ разветвленных цепей $[\eta] = 1.28 \text{ дL/g}$ наблюдается при наименьшем содержании третичных аминогрупп (СПМТА-5) и наименьшая ММ боковых разветвленных цепей образуется на СПМТА-30 ($[\eta] = 0.94 \text{ дL/g}$) при содержании 30 мас. % третичных аминогрупп. Эти данные соответствуют общим представлениям свободнорадикальной полимеризации виниловых мономеров [12].

Физико-механические свойства фотополимеров структуры А, Б и В существенно зависят от природы СПМТА, соотношения компонентов донорно-акцепторной системы и характеризуются высокой прочностью на разрыв. Кроме того, увеличение содержания в донорно-акцепторной системе фотосенсибилизатора ИББК в пределах $(1\text{--}6) \times 10^{-2}$ моль/л (табл. 2, системы 4–7) при постоянном, но достаточно высоком содержании третичных аминогрупп (10×10^{-2} моль/л) ведет к последовательному повышению предельной прочности на разрыв фотополимеров сшитой структуры от 53 до 71 МПа. При этом во всех случаях достигается высокая предельная степень превращения метакрилатных групп (85–90%). В то же время прочностные свойства рассматриваемых фотополимеров определяются главным

образом соотношением компонентов донорно-акцепторной системы и в меньшей степени природой СПМТА, т.е. содержанием третичных аминогрупп.

Таким образом, рассмотренные экспериментальные данные достаточно убедительно показывают, что основным источником свободных радикалов (алкиламино-радикалов) при фотосенсибилизированной полимеризации ММА в присутствии донорно-акцепторной системы фотосенсибилизатор (ИББК)-активатор СПМТА является третичный амин (СПМТА). Характер структурообразования и состав конечного полимерного материала определяются соотношением компонентов донорно-акцепторной системы и содержанием в СПМТА третичных аминогрупп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Грищенко В.К., Маслюк А.Ф., Гудзера С.С. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. Киев: Наукова думка, 1985. С. 208.
- Angiolini L., Caretti D., Corelli E., Carlini C. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 55. № 10. P. 1477.
- Sarker A.M., Lungu A., Neckers D.C. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 25. P. 8047.
- Turro H. Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967. С. 328.
- Гиллем Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988. С. 435.
- Bailey D., Tirrell D., Pinazzi C., Vogl O. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 2. P. 312.
- Коротков А.А., Миценгендлер С.П., Красулина В.Н., Волкова Л.А. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 9. С. 1319.
- Маслюк А.Ф., Храновский В.А., Березницкий Г.К., Остапюк С.Н., Сопина И.М., Керча С.Ф. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1994. Т. 39. № 3. С. 16.
- Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. С. 318.
- Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986. С. 248.
- Бреслер С.Е., Ерусалимский Б.Л. Физика и химия макромолекул. М.; Л.: Наука, 1965. С. 509.
- Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.

**Polymerization of Methyl Methacrylate Photosensitized
by the Systems Derived from Isobutyl Ester of *p*-Benzophenonecarboxylic Acid
and Dimethylaminoethyl 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 tertiary amino side groups were synthesized by thermal copolymerization of MMA with dimethylaminoethyl methacrylate. Photosensitized MMA polymerization was carried out in the presence of donor–acceptor systems with a variable ratio of the acceptor (isobutyl ester of *p*-carboxylic acid) and donor (dimethylaminoethyl methacrylate–methyl methacrylate copolymer). A suggestion is made about the possible structures of photocopolymers and about the chemical process of their formation depending on the content of dimethylaminoethyl methacrylate–methyl methacrylate copolymer in the donor–acceptor system.