

УДК 541(14+64):547.39

КИНЕТИКА ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОКАРБОНАТМЕТАКРИЛАТА

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

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

Поступила в редакцию 29.01.97 г.
Принята в печать 21.05.97 г.

Проведены исследования скорости послойной фотосенсибилизированной полимеризации олигокарбонатметакрилата с использованием донорно-акцепторных систем, различающихся химической природой и величиной олигоэфирного блока олигомерных третичных аминов (доноров протона). Результаты кинетических исследований показывают, что третичным аминам, в том числе и олигомерным, принадлежит главная роль в процессе фотосенсибилизированной полимеризации олигокарбонатметакрилата. Предполагается, что этот процесс протекает через образование донорно-акцепторного комплекса с участием метакрилатных фрагментов цепей и третичной аминогруппы.

Донорно-акцепторные системы (ДАС) для фотосенсибилизированного (окислительно-восстановительного) отверждения полимеризационноспособных соединений мономерного (ПСМ) или олигомерного (ПСО) типов хорошо известны [1, 2]. ДАС как правило представляет собой смесь донора и акцептора (фотосенсибилизатора) протонов и обычно это третичные амины и производные бензофенона [2].

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям по созданию ДАС на основе компонентов олигомерного типа (фотосенсибилизатор–олигомерный третичный амин) [3]. Главное преимущество ДАС олигомерного типа по сравнению с низкомолекулярными соединениями (фотосенсибилизатор–третичный амин) заключается в способности первых при воздействии на них УФ-излучения наряду с образованием свободных радикалов в результате переноса атома водорода выступать также в качестве модифицирующего конечный полимерный материал соединения.

Многими исследователями отмечается сложность процесса фотосенсибилизированной полимеризации ПСМ или ПСО, который зависит от многих факторов. Основными из них являются химическая природа и концентрационное соотношение компонентов ДАС, состав и химическая природа отверждаемой среды, а также энергия УФ-излучения [4]. Показано, что в зависимости

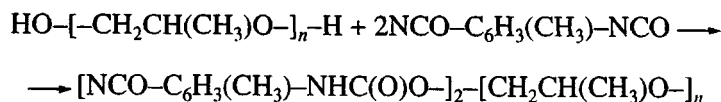
от соотношения акцептора и донора протонов ДАС их роль в фотосенсибилизированной полимеризации ПСМ или ПСО может существенно изменяться от активного до пассивного участия в процессе.

Цель настоящей работы – изучение кинетики послойной фотосенсибилизированной полимеризации олигокарбонатметакрилата (ОКМ-2), инициируемой как олигомерными третичными аминами в отсутствие фотосенсибилизатора, так и донорно-акцепторными системами на основе олигомерных третичных аминов и низкомолекулярных фотосенсибилизаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

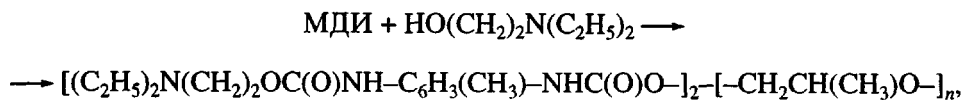
Синтез третичных олигоуретанаминов (ОУТА), т.е. олигомерных соединений, содержащих концевые третичные аминогруппы, проводили методом полиприсоединения в две стадии. На первой стадии при взаимодействии олигооксипропиленгликоля с $M = 1000$ или 2000 и 2,4-толуилендиизоцианата образуется макродиизоцианат (МДИ), а затем на второй стадии последний реагирует с диэтиламиноэтанолом до образования ОУТА. Процесс получения ОУТА осуществляется по следующей схеме [5]:

I стадия



МДИ

II стадия



ОУТА

где $n = 17$ (ОУТА-1000Т) и 34 (ОУТА-2000Т).

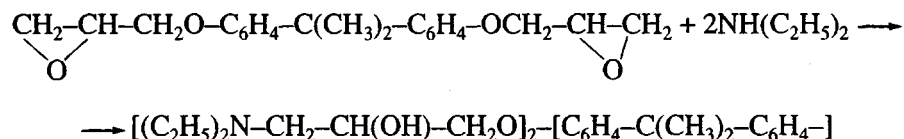
ОУТА представляют собой вязкие прозрачные жидкости светло-желтого цвета, вязкость которых определяется ММ олигоэфируретанового блока.

ОУТА-1000Т имеет $\eta^{25} = 171$ Па с, $n_D^{25} = 1.4970$, $d_4^{25} = 1044.7$ кг/м³.

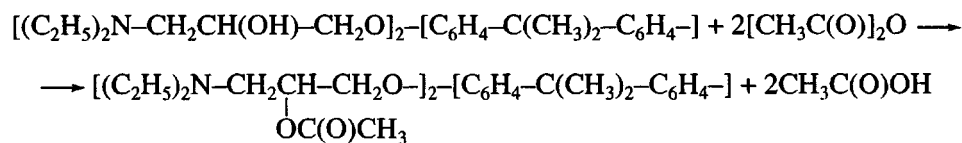
Третичные олигоэфирамины получали путем взаимодействия эпоксидной смолы ЭД-20 с диэтиламином (ОЭТА-1) или дифениламино (ОЭТА-2) и последующей реакцией образовавшихся вторичных гидроксильных групп с уксусным ангидридом по следующей схеме.

СИНТЕЗ ОЭТА-1

I стадия



II стадия



ОЭТА-1

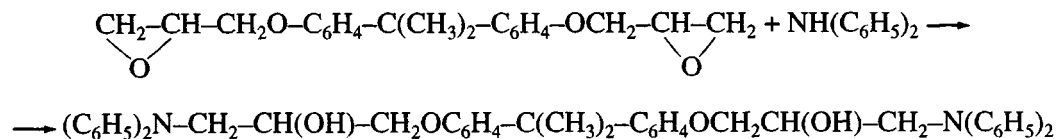
ОЭТА-1 – вязкая жидкость светло-желтого цвета, вязкость которой $\eta^{25} = 15.1$ Па с,

$$n_D^{25} = 1.5138,$$

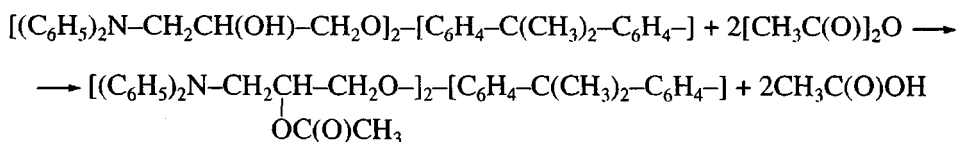
$$d_4^{25} = 1084.2$$
 кг/м³.

СИНТЕЗ ОЭТА-2

I стадия



II стадия



ОЭТА-2

ОЭТА-2 – твердое, слегка окрашенное вещество с $T_{пл} = 58-60^\circ C$.

Вполне понятно, что стадия II образования ОЭТА проводится с целью устранения вторичных гидроксильных групп, которые могут при определенных условиях выступать в качестве доноров водорода в отверждаемой системе.

ОКМ-2 (ТУ 113-03-617-87) (прозрачная светлая жидкость с $d_4^{20} = 1209.0$ кг/м³, $n_D^{20} = 1.4670$ [6]) использовали после вакуумирования в течение 30 мин при $50^\circ C/133$ Па. Изобутиловый эфир *n*-бензофенонкарбоновой кислоты (ИББК) получали методом этерификации *n*-бензофенонкарбоновой кислоты изобутиловым спиртом. ИББК – слегка окрашенная жидкость с $T_{кип} = 175-178^\circ C/400$ Па, $n_D^{20} = 1.5618$, $d_4^{20} = 11470.0$ кг/м³. Идентификацию ОУТА-1000Т, ОУТА-2000Т, ОЭТА, ИББК осуществляли методом ИК-спектроскопии. Очистку бензофенона и фенилбензофенона проводили перекристаллизацией из этилового спирта ($T_{пл}$ соответственно 48 и $104^\circ C$) [7]. Триэтиламин (ТЭА) и диэтиланилин (ДЭАН) использовали после перегонки: ТЭА – $T_{кип} = 89-90^\circ C$, $n_D^{20} = 1.4008$; ДЭАН – $T_{кип} = 73^\circ C/400$ Па, $n_D^{20} = 1.5411$.

Кинетику послойной фотосенсиблизированной полимеризации ОКМ-2 изучали методом сенситометрической дилатометрии [8]. Источником УФ-излучения служила лампа ЛУФ-80-04 ($\lambda = 300-400$ нм) с интенсивностью светового потока на облучаемой поверхности 10.5 Вт/см². Скорость послойного фотоотверждения композиции w_p на основе ОКМ-2 толщиной 1.8×10^{-3} м определяли как среднюю величину по тангенсу угла наклона прямолинейного участка кинетических кривых.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кинетические кривые процесса послойного образования полимера при фотоотверждении ОКМ-2, выражающие изменение толщины d образовавшегося полимера от энергетической освещенности H_i .

В табл. 1 приведены кинетические параметры фотосенсиблизированной полимеризации ОКМ-2

в зависимости от химической природы низкомолекулярных компонентов ДАС, т.е. фотосенсибилизатора и третичного амина, а также их концентрационного соотношения в составе ДАС. Данные табл. 1 и рис. 1 свидетельствуют о том, что химическая природа фотосенсибилизатора существенно влияет на скорость послойной фотополимеризации ОКМ-2. Так, при введении в *пара*-положение бензофенона заместителей, повышающих электронную плотность на карбонильной группе бензофенона ($-C(O)OSN(CH_3)CH_2CH_3$ или $-C_6H_5$), наблюдается последовательное увеличение скорости полимеризации (табл. 1, опыты 4, 6, 8). Однако основную роль в изменении скорости реакции играет природа и концентрация третичного амина как компоненты ДАС (опыты 5, 7, 9).

Обнаружено, что наиболее эффективное использование ДАС с *трет*-ариламинами, например диэтиланилином, целесообразно при толщине фотоотверждаемого слоя не более 0.5×10^{-3} м, тогда

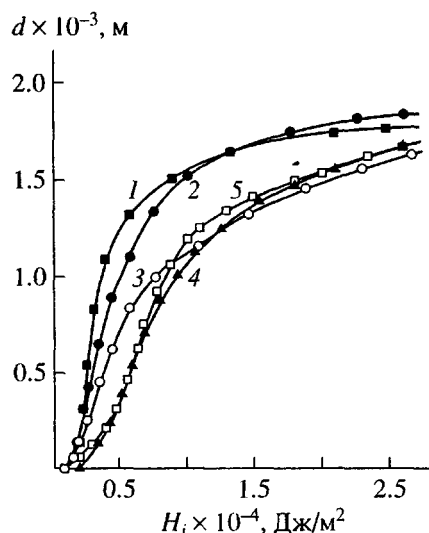


Рис. 1. Зависимость толщины слоя фотополимера d от энергетической освещенности H_i при послойном фотоотверждении ОКМ-2 с использованием ДАС ($c \times 10^{-2}$ моль/л): 1 – [ИББК : ТЭА] = 0 : 10, 2 – [ИББК : ТЭА] = 1 : 10, 3 – [ИББК : ОУТА-1000Т] = 1 : 10, 4 – [ИББК : ОУТА-2000Т] = 1 : 10, 5 – [ИББК : ОЭТА] = 1 : 10. Толщина фотополимеризуемого слоя ОКМ-2 равна 1.8×10^{-3} м.

Таблица 1. Зависимость кинетических параметров фотосенсибилизированной полимеризации олигоэфиракрилата ОКМ-2 от природы и концентрации c низкомолекулярных компонентов ДАС

Опыт	Фотосенсибилизатор	$c \times 10^{-2}$, моль/л	Донор протонов	$c \times 10^{-2}$, моль/л	Скорость $w_p \times 10^4$, мм м ² /Дж	Индукционный период τ_0 , с	Степень пре-вращения α , %
1	—	0	ТЭА	10	5.2	122	68
2	ИББК	1	»	10	2.8	110	70
3	»	5	»	10	2.2	205	62
4	Бензофенон	1	ДЭАН	10	1.9	100	86
5	»	5	»	1	0.5	250	69
6	ИББК	1	ДЭАН	10	2.4	25	71
7	»	5	»	5	2.3	30	77
8	Фенилбензофенон	1	ДЭАН	10	4.2	60	88
9	»	5	»	10	3.2	50	85
10	»	5	ТЭА	10	5.0	—	—

как ДАС с алифатическими *трет*-аминами, например триэтиламино, проявляют высокую скорость фотополимеризации при толщине $(0.5-3.0) \times 10^{-3}$ м и выше. Поэтому в рассматриваемом нами конкретном случае при фотоотверждении слоя ОКМ-2 толщиной 1.8×10^{-3} м w_p в присутствии ДАС с триэтиланилином несколько выше по сравнению с диэтиланилином (табл. 1, опыты 2, 6). Этот экспериментальный факт в данном случае объясняется тем, что характер процесса послойной фотополимеризации ПСО в значительной степени определяется повышенной фильтрующей УФ-излучение способностью ароматических (диэтиланилина) соединений в толстых слоях [8].

В литературе имеются данные по фотополимеризации виниловых соединений при участии только лишь доноров водорода аминного типа [9]. Авторами этих работ показано, что кинетические параметры фотополимеризации в значительной степени определяются электроно(протоно)акцепторными и донорными свойствами двух компонентов фотоотверждаемой системы ДАС, т.е. виниловых соединений и аминов.

Полученные экспериментальные результаты по изучению ДАС, представляющей собой систему

(акрилатная группа—*трет*-амин) позволяют нам предположить механизм фотосенсибилизированной полимеризации диметакрилата ОКМ-2 в присутствии триэтиламина. Из данных табл. 1 (опыт 1) следует, что высокая скорость $w_p = 5.2 \times 10^{-4}$ мм м²/Дж послойной фотополимеризации ОКМ-2, метакрилатные группы которого проявляют значительные электроноакцепторные свойства, наблюдается в присутствии донора водорода, например триэтиламина. Такой тип донорно-акцепторной системы (акрилат—*трет*-амин), по-видимому, при УФ-облучении на первом этапе образует эксиплекс (метакрилат—ТЭА)*, в котором триэтиламин находится в синглетно-возбужденном состоянии, что способствует эффективному электронопротонному переносу водорода на наиболее электрононасыщенный атом углерода акрилатной ($H_2C=C^{\delta-}$) группы и образованию на α -углероде этильных групп ТЭА активных реакционноспособных свободных радикалов. Механизм процесса, протекающего через образование возбужденного комплекса, может быть представлен следующим образом:

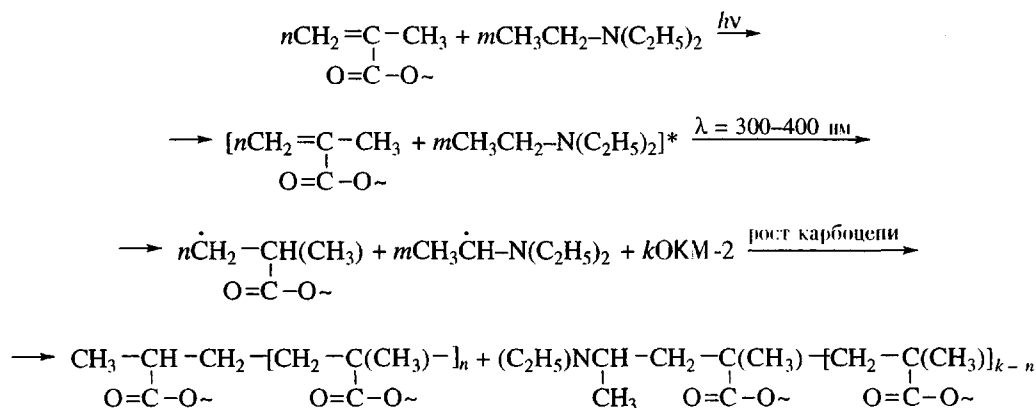


Таблица 2. Влияние природы и соотношения мономер-олигомерных компонентов ДАС на кинетические параметры фотополимеризации ОКМ-2

Опыт	Фотосенсибилизатор	$c \times 10^{-2}$, моль/л	Олигомерный третичный амин (донор протонов)	$c \times 10^{-2}$, моль/л	Скорость $w_p \times 10^4$, мм м ² /Дж	Индукционный период τ_0 , с
1	–	0	ОУТА-1000Т	1	1.9	72
2	–	0	»	5	3.3	120
3	–	0	»	10	2.6	125
4	–	0	»	20	1.8	185
5	ИББК	1	ОУТА-1000Т	1	1.1	70
6	»	1	»	5	2.1	60
7	»	1	»	10	2.3	55
8	»	1	»	20	2.4	45
9	ИББК	5	ОУТА-1000Т	10	0.6	80
10	»	10	»	10	0.5	40
11	–	0	ОУТА-2000Т	1	1.4	60
12	–	0	»	5	2.8	70
13	–	0	»	10	2.2	90
14	ИББК	1	ОУТА-2000Т	1	0.5	175
15	»	1	»	5	1.2	170
16	»	1	»	10	2.0	186
17	ИББК	5	ОУТА-2000Т	10	0.8	50
18	»	10	»	10	0.7	35
19	–	0	ОЭТА-1	10	2.5	60
20	ИББК	1	»	10	2.0	90
21	»	5	»	10	0.8	60
22	»	10	»	10	0.4	105
23	–	0	ОЭТА-2	10	0.9	65
24	ИББК	1	»	10	0.7	135
25	»	5	»	10	0.6	120

В случае введения в рассматриваемую донорно-акцепторную систему фотосенсибилизатора бензофенонового типа (ИББК) в количестве 1×10^{-2} моль/л (табл. 1, опыт 2) наблюдается резкое снижение w_p фотополимеризации до 2.8×10^{-4} мм м²/Дж. Присутствие ИББК в фотоотверждаемой системе (акрилат–трет-амин) оказывает влияние, равнозначное наличию ловушки свободных радикалов и одновременно тушителя возбужденного состояния – эксиплекса (акрилат–трет-амин)* [1, 4]. Кроме того, наблюдаемый эффект снижения w_p полимеризации ОКМ-2 обусловлен образованием мало реакционноспособных семипинакольных радикалов $[C_6H_5-\dot{C}(OH)-C_6H_4-]$ по известному механизму [1]. Дальнейшее увеличение концентрации фотосенсибилизатора ИББК (акцептора протонов) до 5×10^{-2} моль/л при постоянной концентрации [ТЭА] = 10×10^{-2} моль/л (табл. 1, опыт 3), естественно, приводит к еще большему снижению w_p до 2.2×10^{-4} мм м²/Дж,

так как к рассмотренным эффектам, по-видимому, добавляется эффект фильтрации УФ-излучения. Таким же образом можно интерпретировать и резкое падение $w_p = 0.5 \times 10^{-4}$ мм м²/Дж при уменьшении концентрации трет-амина (ДЭАН) до 1×10^{-2} моль/л (табл. 1, опыт 5).

Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что процесс фотосенсибилизированной полимеризации ОКМ-2 в присутствии олигомерных третичных аминов осуществляется с достаточно высокой скоростью. Величина скорости определяется химической природой и размером олигоэфирного блока ОУТА (табл. 2, опыты 1–4, 11–13, 22, 26). В этом случае, концевой фрагмент $[-C_2H_4-N(C_2H_5)_2]$ олигомерного амина (табл. 2) по аналогии с ТЭА (табл. 1, опыт 1) образует с метакрилатной группой ОКМ-2, выступающей в роли акцептора протонов, возбужденный комплекс, который способствует ускорению фотополимеризации ПСО.

Данные, приведенные в табл. 2, также свидетельствуют о влиянии природы олигоэфирного блока на скорость фотополимеризации w_p . Так, увеличение длины олигоэфируретанового блока ОУТА и соответственно снижение концентрации уретановых групп в реакционной смеси приводит к уменьшению скорости послыной фотополимеризации ОКМ-2 (табл. 2, опыты 1–4 и 11–13). Этот факт, по-видимому, свидетельствует об определенной протонодонорной способности уретановых групп ОУТА. В то же время увеличение концентрации [ОУТА] = $(1-20) \times 10^{-2}$ моль/л обуславливает экстремальный характер изменения w_p от содержания ОУТА, независимо от его ММ, с максимумом $w_p = 3.3 \times 10^{-4}$ и 2.8×10^{-4} мм²/Дж при постоянной [ОУТА] = 5×10^{-2} моль/л (табл. 2, опыты 2, 12).

Замена в олигомерном амине олигоэфируретанового блока на эпоксидный (ОЭТА) при сохранении химической природы концевой трет-алкиламиногруппы, практически не оказывает существенного влияния на скорость фотополимеризации ОКМ-2 (табл. 2, ср. опыты 3, 13, 19; 7, 16, 20; 9, 17, 21 и 10, 18, 22). Однако замена в олигомерной молекуле концевой алкильной на арильную аминогруппу, например диэтиламиногруппы (ОЭТА-1) (табл. 2, опыты 19–22) на дифениламиногруппу (ОЭТА-2) (табл. 2, опыты 23–25), приводит к резкому снижению скорости фотоотверждения

ОКМ-2. Это происходит за счет значительного снижения протонодонорной способности системы в случае применения ОЭТА-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allen N.S., Catalina F., Mateo Y.L., Sastre R., Green P.N., Green W.A. // J. Photochem. and Photobiology. 1988. V. 44. № 8. P. 171.
2. Маслюк А.Ф., Агеева В.В., Храновский В.А., Шубанов В.В., Березницкий Г.К., Остапюк С.Н., Маршалок И.И., Сопина И.М. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1995. Т. 40. № 1. С. 42.
3. Пат 4004998 США. 1977 // РЖХим. 1977. 22С342.
4. Барлтроп Дж., Коил Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978.
5. Липатов Ю.С., Бойко В.П., Маслюк А.Ф., Березницкий Г.К., Грищенко В.К. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2286.
6. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
7. Andrzejewska E., Andrzejewski M. // J. Polym. Sci. A. 1993. V. 31. № 9. P. 2365.
8. Маслюк А.Ф., Храновский В.А. Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров. Киев: Наукова думка, 1989.
9. Li T., Cao W.X., Feng X.D. // J. Macromol. Sci. 1989. V. 29. № 23. P. 153.

Kinetics of the Photosensitized Polymerization of Oligocarbonate Methacrylate

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

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

Abstract—Layer-by-layer photosensitized polymerization of oligocarbonate methacrylate was studied using donor–acceptor systems differing by the chemical nature and size of oligoester block in oligomeric tertiary amines (proton donors). The results of kinetic investigations showed that tertiary amines, including oligomeric ones, play the most important role in the photosensitized polymerization of oligocarbonate methacrylate. This process is proposed to proceed through the formation of a donor–acceptor complex with the participation of methacrylic chain fragments and tertiary amino groups.