

УДК 541(64 + 14):547.233.3

ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОКАРБОНАТМЕТАКРИЛАТА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СИСТЕМ
НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОФЕНОНА И ТРИЭТИЛАМИНА

© 1999 г. А. Ф. Маслюк, Г. К. Березницкий, В. В. Агеева, В. А. Храновский,
И. М. Сопина, С. В. Рябов

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

Поступила в редакцию 24.02.98 г.
Принята в печать 27.07.98 г.

Методом сенситометрической дилатометрии изучена зависимость кинетических параметров процесса послойной фотосенсибилизированной полимеризации олигокарбонатметакрилата ОКМ-2 в массе от химической природы фотосенсибилизатора (производные бензофенона) и ускорителя (триэтиламина). Обсуждается влияние химической природы заместителей в молекуле бензофенона и их электронопротоноакцепторные свойства на величину скорости фотополимеризации ОКМ-2.

В последнее время повышенное внимание уделяется процессам фотосенсибилизированной полимеризации, которая осуществляется по донорно-акцепторному механизму, в частности восстановлением ароматических кетонов аминами. Авторами ряда работ [1–4] показано, что природа заместителя в бензольном кольце бензофенона существенно влияет на скорость фотоотверждения олигомеров акрилового ряда. Известно, что фотовосстановление арилкетонов третичными аминами происходит через образование комплекса с переносом электрона и протона [5].

Цель настоящей работы – исследование влияния природы заместителей в молекуле фотосенсибилизатора – бензофенона на кинетические параметры фотосенсибилизированной полимеризации олигокарбонатметакрилата ОКМ-2 в массе в присутствии активатора-триэтиламина (ТЭА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензофенон (**БФ**) очищали перекристаллизацией из этанола ($T_{пп} = 47\text{--}48^\circ\text{C}$). Бензофенон-*p*-карбоновую кислоту (**БФК**) получали окислением 4-метилбензофенона хромовой кислотой по методике [6] и очищали двукратной перекристаллизацией из этанола ($T_{пп} = 198\text{--}199^\circ\text{C}$). Хлорангидрид **БФК** (**ХБФК**) получали нагреванием **БФК** и тио-

нилхлорида при $65\text{--}70^\circ\text{C}$ в течение 3 ч и дальнейшей перегонкой в вакууме ($T_{кип} = 165\text{--}170^\circ\text{C}/400 \text{ Па}$).

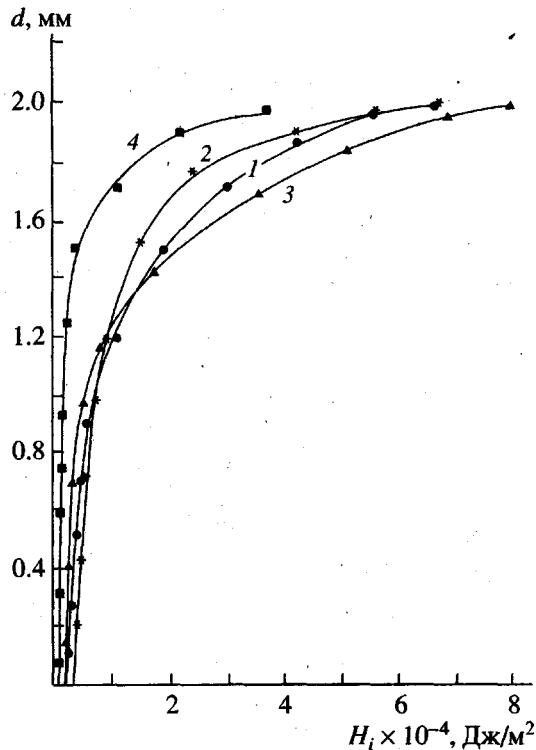
Синтез 2-оксизопропилового эфира **БФК** (**ИПБК**) проводили при кипячении **БФК** с окисью пропилена при 60°C в течение 6 ч ($T_{кип} = 180^\circ\text{C}/133 \text{ Па}$, $n_D^{20} = 1.5795$, $d_4^{20} = 1119.7/\text{кг}/\text{м}^3$).

Этерификацией **БФК** изобутиловым спиртом при 120°C в течение 5 ч ($T_{кип} = 175\text{--}180^\circ\text{C}/400 \text{ Па}$) синтезировали соответствующий изобутиловый эфир **БФК** (**ИББК**) [7]. Синтезированный по методике [8] 4-фенилбензофенон (**ФБФ**) дважды перекристаллизовывали из этанола ($T_{пп} = 98\text{--}100^\circ\text{C}$).

Идентификацию синтезированных фотосенсибилизаторов проводили по ИК- и УФ-спектрам поглощения.

Олигокарбонатметакрилат ОКМ-2 (ТУ 113-03-613-87) использовали без дополнительной очистки. Состав донорно-акцепторной системы (**ДАС**): фотосенсибилизатор – электронопротоноакцептор (бензофенон и его производные) и достаточно эффективный активатор – электронопротоно-донор (**ТЭА**); концентрационное соотношение 0.01 : 0.1 моль/л.

В качестве источника УФ-излучения для фотополимеризации ОКМ-2 применяли лампы



Изменение послойного наращивания толщины полимера d при фотополимеризации ОКМ-2 от поглощенной энергии H_i в зависимости от природы фотосенсибилизатора БФ (1), БФК (2), ИББК (3), ФБФ (4). Концентрационное соотношение фотосенсибилизатор : триэтиламин = (1 : 1) $\times 10^{-2}$ моль/л. Толщина фотоотверждаемого слоя 2.0×10^{-3} м.

ЛУФ-80-04 ($\lambda = 300\text{--}400$ нм), интенсивность излучения которых на облучаемой поверхности составляла 10.54 Вт/м^2 . Кинетические параметры послойной фотосенсибилизированной полимеризации ОКМ-2 изучали методом сенситометрической дилатометрии [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кинетические кривые, выражающие зависимость толщины образовавшегося полимерного слоя d от поглощенной энергии H_i процесса послойной фотосенсибилизированной полимеризации ОКМ-2 в присутствии различных по составу донорно-акцепторных систем.

Из данных рис. 1 и табл. 1 видно, что химическая природа заместителя в БФ, определяющего электроноакцепторные свойства ДАС, существенно влияет на такие кинетические параметры процесса фотосенсибилизированной полимеризации в ОКМ-2, как скорость послойной фотополи-

меризации w_p и индукционный период τ . Так, из сравнительного рассмотрения ДАС на основе таких фотосенсибилизаторов (акцепторов протонов) как БФК, ХБФК, ИББК и ИПБК, а также ФБФ (табл. 1, ДАС-1, ДАС-6) видно, что скорость фотополимеризации ОКМ-2 в присутствии активатора (ТЭА) возрастает в следующем ряду фотосенсибилизаторов: БФ < {БФК (ИПБК)} < ХБФК ≪ ≪ ИББК ≪ ФБФ.

Повышение скорости фотополимеризации ОКМ-2 в присутствии рассматриваемого ряда можно объяснить различием в электронопротоноакцепторном влиянии заместителей бензофенона, т.е. различным дефицитом электронной плотности на кетонной карбонильной группе.

На основании анализа литературных данных по электронному влиянию заместителей в БФ и соответственно их электроноакцепторному эффекту [10], оказываемому на процесс фотополимеризации, и теоретических предпосылок рассматриваемые фотосенсибилизаторы следовало бы расположить в такой последовательности: БФ < БФК < ИББК < ИПБК < ХБФК.

Однако экспериментальные результаты свидетельствуют о некотором отклонении в ряду электроноакцепторов от теоретических предпосылок как результате влияния среды и воздействия УФ-излучения (переход молекул в электроно-возбужденное состояние). Так, показано (табл. 1, ДАС-1–ДАС-6), что скорость фотосенсибилизированной полимеризации ОКМ-2 в присутствии ДАС-3 (ИББК–ТЭА) выше в ~1.5 раза по сравнению с использованием ДАС-5 (ХБФК–ТЭА), хотя электроноакцепторные свойства у хлорангидридной группы выражены гораздо сильнее, чем у сложноэфирной. Очевидно этот экспериментальный факт объясняется результатом возможной реакции кватернизации хлорангидридной группы БФК при взаимодействии с ТЭА и образованием четвертичной соли [9], что затрудняет передачу электрона от атома азота амина на карбонил фотовозбужденной молекулы ХБФК. По существу, такой путь развития химического процесса исключает образование эксиплекса [ХБФК–ТЭА]*.

Сравнительно низкая w_p фотосенсибилизированной полимеризации ОКМ-2, наблюдаемая при участии ДАС-2 (БФК–ТЭА) определяется несколькими факторами. Во-первых, БФК как обычная карбоновая кислота, проявляет склонность к образованию димерной формы; во-вторых, БФК обладает способностью к образованию солевого продукта при взаимодействии с ТЭА по реакции протонизации [9]; и, наконец, в данной

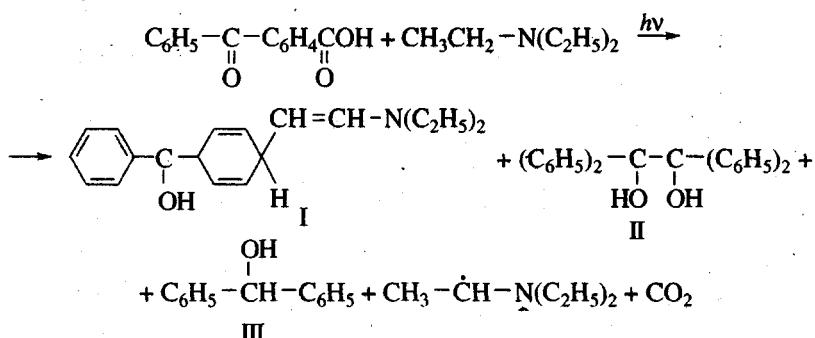
Таблица 1. Влияние химической природы и электроноакцепторных свойств фотосенсилизаторов бензофенонового ряда $C_6H_5C(O)-C_6H_4-R$ на кинетические параметры фотополимеризации ОКМ-2*

ДАС	Фотосенсилизатор	Заместитель R в БФ	$w_p \times 10^{-4}$, мм ² /Дж	τ , с	Степень превращения метакрилатных групп α , %	Поглощение УФ-излучения ($\lambda = 365$), %	
						композиция (ОКМ-2, ДАС)	фотополимер
1	БФ	-H	1.74	20	74.5	49	45
2	БФК	-C(O)OH	2.47	37	74.0	60	63
3	ИББК	-C(O)OC ₄ H ₉	4.47	20	72.0	73	75
4	ИПБК	-C(O)OCH ₂ CH(OH)CH ₃	2.30	95	71.0	50	50
5	ХБФК	-C(O)Cl	2.85	90	74.0	65	65
6	ФБФ	-C ₆ H ₅	8.00	8	74.0	88	88

* Концентрация метакрилатных групп в фотоотверждаемой системе составляла 5.56 моль/л; концентрационное соотношение компонентов ДАС (фотосенсилизатор : ТЭА) составляет 1 : 10.

системе имеет место специфическая реакция образования сравнительно неустойчивого промежуточного продукта хиноидного строения [11]. Если проявление первых двух факторов ведет к снижению электронной плотности на карбонильной группе бензофенона и, таким образом, к уменьшению электронопротонодонорной эффективности БФК, то образование продукта хиноидного строения выводит БФК (как акцептор) из участия в процессе фотополимеризации ОКМ-2, снижая тем самым его концентрацию в фотоотверждаемой среде.

Исследование методом ИК-спектроскопии продуктов фотохимической реакции на модельной донорно-акцепторной системе, представляющей собой смесь компонентов БФК-ТЭА в соотношении (1 : 10) × 10⁻² моль/л соответственно, в бензоле при УФ-облучении ($\lambda = 300$ –400 нм), позволило установить наличие веществ хиноидного строения (I), бензпинаконов (II) и бензгидролов (III). Полученные данные показали условия фотохимического декарбоксилирования БФК при взаимодействии с ТЭА, по следующей схеме:



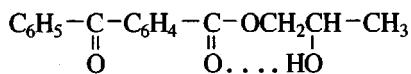
Низкая фотосенсилизирующая активность ДАС-4 (ИПБК + ТЭА) обусловлена слабой элек-

тронопротонодонорной эффективностью ИПБК (табл. 1). Последнее, видимо, связано со способнос-

Таблица 2. Влияние компонентов ДАС (БФК-ТЭА) на кинетические параметры фотополимеризации ОКМ-2 ($[БФК] = 1 \times 10^{-2}$, $[ТЭА] = 10 \times 10^{-2}$ моль/л)

ДАС	$w_p \times 10^{-4}$, мм ² /Дж	τ , с	α , %	Поглощение УФ-излучения,	
				компо- зития (ОКМ-2, ДАС)	фотопо- лимер
БФК	0.50	97	65	52	63
ТЭА	1.62	30	65	17	17
БФК- ТЭА	2.47	45	74	62	65

тью ИПБК, аналогично бензоину [9], к образованию меж- и внутримолекулярных водородных связей двух типов: гидроксил оксипропиловой группы ИПБК – карбонильная группа бензофенонового фрагмента или олигокарбонатметакрилата, а также гидроксил ИПБК–карбонил сложноэфирной группы, как это представлено ниже.



Внутри- и межмолекулярные взаимодействия между заместителями БФ приводят к снижению общего электронопротоноакцепторного влияния ИПБК, что сказывается на уменьшении скорости фотополимеризации ОКМ-2 на этой системе по сравнению с ДАС-2 (БФК-ТЭА) и ДАС-3 (ИПБК-ТЭА) (табл. 1).

Известно, что кинетические параметры фотополимеризации или фотосенсибилизированной полимеризации полимерноспособных соединений и композиций определяются в значительной степени способностью фотоотверждаемой среды поглощать УФ-излучение [12], зависящей в основном от химической природы ДАС.

Данные, приведенные в табл. 1, указывают на тенденцию, связывающую поглощающую УФ-излучение способность фотосенсибилизирующих систем со скоростью фотополимеризации. Так, с повышением величины поглощения УФ-излучения композицией существенно увеличивается w_p (ДАС-1–ДАС-6). Так, из табл. 1 следует, что поглощение композиций в области их светочувствительности (365 нм) практически не изменяется

при превращении их в фотополимер. Это свидетельствует о том, что в фотоотверждаемой системе почти не происходит образования каких-либо промежуточных продуктов, существенно влияющих на поглощающую способность и не наблюдается исчезновения функциональных групп, которые поглощали бы в области 365 нм в такой же степени.

Данный факт обусловлен особенностью механизма фотосенсибилизированной полимеризации, характерной чертой которого (в отличие от фотоинициированной) является отсутствие процесса фотолиза (фрагментации) компонентов ДАС. В то же время, как показано ранее, пропускание композиции и фотополимера в области 365 нм в присутствии ДАС зависит от химической природы фотосенсибилизатора. Так, при замене R-H (ДАС-1) на R-C(O)OH (ДАС-2) (табл. 1) поглощение заметно возрастает благодаря *пара*-положению карбоксильной группы по отношению к бензофеноновому фрагменту, удлиняющей систему сопряжения, с чем связан батохромный сдвиг очень интенсивной полосы поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода. Последнее сопровождается уменьшением пропускающей способности в области выше 300 нм. Наличие заместителя эфирного типа приводит к росту пропускания образца, так как отсутствует возможность образования димерной формы или какого-либо другого проявления водородных связей. Наиболее сильное поглощение в области спектра 365 нм наблюдается для системы с заместителем C₆H₅ (ДАС-6), т.е. в случае присоединения к БФ наиболее сильного хромофора, вызывающего значительное батохромное смещение полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода.

На основе полученных экспериментальных данных представляется также интересным выяснение влияния каждого компонента ДАС на донорно-акцепторную эффективность системы в процессе фотосенсибилизированной полимеризации ОКМ-2. Из табл. 2 видно, что послойная фотосенсибилизированная полимеризация ОКМ-2 в присутствии только акцептора протонов БФК протекает с достаточно низкой скоростью ($w_p = 0.5 \times 10^{-4}$ мм²/Дж). Этот экспериментальный факт указывает на очень слабые электронопротонодонорные свойства, проявляемые реакционной средой, т.е. ОКМ-2. Видимо, атомы водорода простых эфирных групп в ОКМ-2 при воздействии УФ-излучения обладают довольно малой подвижностью и, следовательно, являются малоэффективными донорами водорода. В то же время наблюдается увеличение поглощения УФ-излучения

образца, полученного в присутствии БФК, и накопление продуктов фотовосстановления до бензгидрола. С другой стороны, в присутствии только донора протонов – ТЭА (табл. 2) скорость фотоотверждения ОКМ-2 практически соизмерима со скоростью фотополимеризации его при участии ДАС-1 (БФ–ТЭА) (табл. 1). В данном случае роль фотосенсилизатора, видимо, выполняют карбонильные группы олигоэфирного блока ОКМ-2, и процесс фотополимеризации осуществляется за счет образования возбужденного комплекса между карбонилом олигомерной цепи и ТЭА.

Таким образом, карбонильные группы ОКМ-2 выступают в качестве эффективных протоноакцепторов, способствуя образованию алкиламино-радикалов из ТЭА. Это обстоятельство подтверждает высокую светочувствительность ОКМ-2, отмечаемую рядом авторов [13]. Как видно из табл. 2, в присутствии акцептора (БФК) и донора (ТЭА) скорость фотополимеризации ОКМ-2 значительно возрастает. Наблюдаемая в этом случае повышенная поглощающая способность композиции на основе ДАС-3 связана с наличием в системе БФК и вероятным образованием солевого комплекса [БФК ... ТЭА] [12].

Особое место в ряду ДАС, как это следует из табл. 1, занимает система на основе ФБФ. По абсолютной величине w_p и τ (табл. 1, ДАС-6) эта фотополимеризующаяся система существенно отличается от других. Например, скорость фотоотверждения ОКМ-2 почти в 4 раза выше в присутствии ФБФ по сравнению с БФ и некоторых из его производных. При этом индукционный период практически отсутствует. Наблюдаемая аномально высокая фотосенсилизирующая эффективность ФБФ обусловливается электронным влиянием фенильного радикала, расположенного в *пара*-положении к БФ. Известно, что такое расположение заместителя в фенильном кольце усиливает эффект сопряжения, который способствует значительному повышению электронной плотности на карбонильной группе БФ и соответственно увеличению электронопротоноакцепторных свойств ФБФ [14]. Кроме того, как свидетельствуют литературные данные [15], в усилении электроноакцепторного влияния существенную роль играет высокая поглощающая УФ-излучение способность ФБФ, которая благодаря сопряжению с фенильным радикалом приводит к снижению триплетного уровня $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода. Последний при этом почти достигает $\pi \rightarrow \pi^*$ -уровня, что

обуславливает резкое увеличение времени жизни фосфоресценции ФБФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wang E., Chang Z., Feng X. // Ganguag Kexul Yu Kuang Huaxue. 1985. № 4. P. 48; Chem. Abstrs. 1985. V. 104. № 110273g.
- Гранчак В.М., Чемерская З.Ф., Токарчик З.Г., Лазаренко Э.Т., Дилунг И.И. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 2. С. 83.
- Гранчак В.М., Чемерская З.Ф., Рачковский В.А., Дилунг И.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 769.
- Маслюк А.Ф., Агеева В.В., Храновский В.А., Шибанов В.В., Березницкий Г.К., Остапюк С.Н., Маршалок И.И., Сопина И.М. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1995. Т. 40. № 3. С. 1.
- Karhinski K., Prot T. // Polim. tworz. wielkoczazteczk. 1987. Т. 32. № 4. S. 129.
- Препартивная органическая химия / Под ред. Вульфсона Н.С. М.; Л.: Химия, 1964.
- Маслюк А.Ф., Агеева В.В., Березницкий Г.К., Храновский В.А., Штомпель В.И., Сопина И.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 773.
- Brown H.C., Marino G. // J. Am. Chem. 1962. V. 84. № 7. P. 1230.
- Маслюк А.Ф., Храновский В.А. Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров. Киев: Наукова думка, 1989.
- Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1965.
- Гранчак В.М., Кондратенко П.А., Дилунг И.И. // Теорет. и эксперим. химия. 1964. Т. 20. № 1. С. 43.
- Грищенко В.К., Маслюк А.Ф., Гудзера С.С. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. Киев: Наукова думка, 1985.
- Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
- Уайн Р. Основы и применение фотохимии. М.: Мир, 1991.
- Шляпинтох В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979.

Polymerization of Oligo(carbonate methacrylate) Photosensitized by the Donor–Acceptor Systems Derived from Triethylamine and Benzophenone

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

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

Abstract—Using the method of sensitometric dilatometry, the kinetic laws of the layer-by-layer photosensitized bulk polymerization of the OKM-2 oligo(carbonate methacrylate) were studied depending on the chemical nature of the photosensitizer (benzophenone derivatives) and accelerator (triethylamine). It was found that the chemical nature of the substituents in benzophenone and their electron-proton-acceptor properties affect the rate of OKM-2 photopolymerization.