

УДК 541(64+14):542.952

ФОТОИНИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ АРОМАТИЧЕСКИМИ ПЕНТАЗЕНАМИ

© 2003 г. В. Г. Сыромятников, Н. П. Кондратенко, Е. А. Новикова, Л. Ф. Авраменко

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
01033 Киев, ул. Владимирская, 64

Поступила в редакцию 22.04.2002 г.
Принята в печать 02.10.2002 г.

3-Метил-1,4-пентазадиены (пентазены) предложены в качестве высокоэффективных фотоинициаторов полимеризации виниловых мономеров. Эффективность инициирования пентазенами коррелирует с величиной квантового выхода их фотолиза. Исследована кинетика полимеризации ряда виниловых мономеров в растворе в присутствии пентазенов и проведено численное моделирование процесса. Кинетика фотоинициированной полимеризации двустадийна: первая стадия характеризуется существенно более высокой скоростью, скорость второй стадии практически постоянна. В ходе протекания второй стадии обнаружено равномерное движение фронта полимеризации вдоль направления облучения раствора.

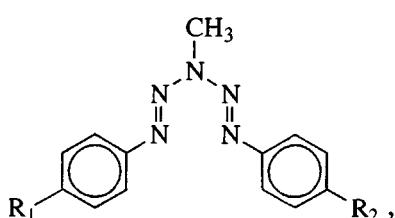
ВВЕДЕНИЕ

Фотохимическое инициирование полимеризации находит широкое применение для получения защитных покрытий, печатных форм, жидких фотополимеризующихся композиций, применяющихся в полиграфии, лакокрасочной промышленности, микроэлектронике, материалах для записи информации и копирования. Обычно в качестве фотоинициаторов полимеризации виниловых мономеров применяют соединения, содержащие карбонильные группы – бензофенон и его производные [1, 2], эфиры бензоина с заместителями в бензольном кольце [3], кетоацетали и кетокетали [4], карбонилсодержащие пероксиэфиры [5], а также в меньшей степени флуоренон [6], антракинон и его производные [7], а также другие соединения.

Инициирующее действие этих соединений основано на фотоинициированном гомолитическом распаде молекулы инициатора на свободные радикалы (расщепление типа I по Норришу) или отрыве атома водорода (межмолекулярном или

внутримолекулярном) также с образованием свободных радикалов, способных инициировать полимеризацию. Направление дальнейшей реакции определяется структурой образовавшихся радикалов. Все указанные инициаторы обладают поглощением (а следовательно, и фотоактивностью) в ближней УФ-области, тогда как виниловые мономеры имеют полосы поглощения в области $\lambda < 250$ нм. Как правило, величина квантового выхода фотохимического образования активного радикала довольно низкая, что определяет малые скорости полимеризации.

В настоящей работе предложен новый класс фотоинициаторов – 3-метил-1,4-пентазадиены (пентазены) общей формулы



где $R_1 = R_2 = H$ ($\lambda_{\max} = 363$ нм) (I), OC_2H_5 ($\lambda_{\max} = 380$ нм) (II) и NO_2 ($\lambda_{\max} = 362$ нм) (III). Поглощение ука-

E-mail: svg@chem.univ.kiev.ua (Сыромятников Владимир Георгиевич).

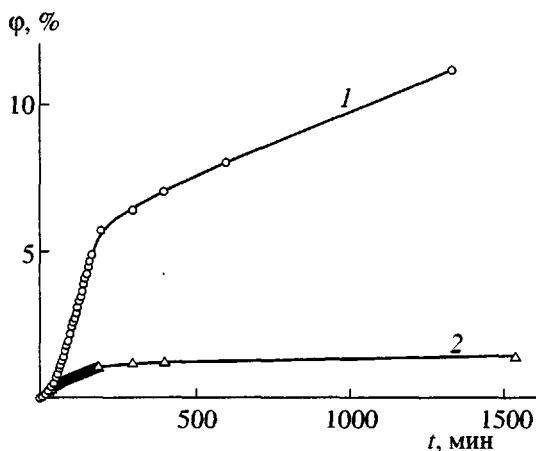
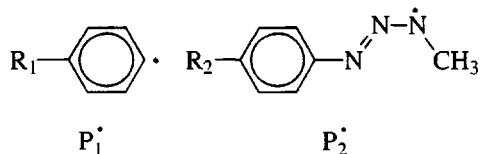


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации MMA (20%) и стирола (20%) соответственно в присутствии инициатора (2%).

занных пентазенов простирается в длинноволновую область до 440–450 нм [8]. В этой работе показано, что фотолиз пентазена (P_2) приводит к выделению азота и образованию двух радикалов – арильного (P_1^\cdot) и триазенильного (P_2^\cdot)



Квантовый выход фотолиза пентазенов I–III в спиртовых растворах по конечным продуктам равен 0.15, 0.38 и 0.004 соответственно. Оба образовавшихся радикала могут в присутствии винилового мономера инициировать полимеризацию последнего.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве виниловых мономеров использовали MMA, стирол и винилацетат. Кинетику фотополимеризации виниловых мономеров изучали дилатометрически в растворе ДМФА. Концентрацию фотоинициатора варьировали в пределах 1×10^{-3} – 3×10^{-2} моль/л, а мономера – 0.5–2 моль/л. Реакцию полимеризации исследовали в обескислороженных растворах (в присутствии кислорода реакция не протекает). Раствор облучали интегральным светом ртутной лампы высокого давления в стеклянном дилатометре, который не пропускает свет с $\lambda < 320$ нм, т.е. отсутствовало непо-

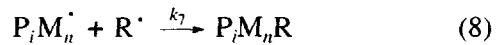
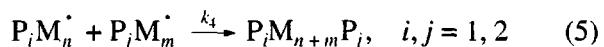
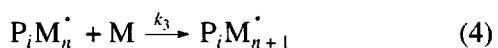
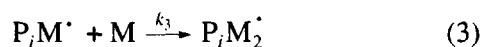
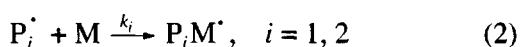
средственное поглощение света мономером и растворителем. Как показали контрольные опыты, в отсутствие фотоинициаторов в этих условиях фотополимеризация не происходит.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании инициатора II скорости фотополимеризации различных мономеров существенно отличаются: максимальной скоростью характеризуется полимеризация MMA, а винилацетат практически не полимеризуется (рис. 1). Сравнение скоростей полимеризации MMA и стирола показывает, что первый полимеризуется в 5–6 раз быстрее.

Изучение реакции полимеризации MMA в присутствии пентазенов I–III показало, что при одной и той же концентрации мономера скорость полимеризации максимальна в случае пентазена II и минимальна (близка к нулю) – в случае пентазена III, что прекрасно коррелирует с величинами квантовых выходов фотолиза пентазенов. Если вместо пентазена в качестве инициатора использовать один из известных эффективных фотоинициаторов – бензоин, то оказывается, что в кварцевом дилатометре скорость инициирования полимеризации MMA имеет тот же порядок, что и при использовании пентазена II в стеклянном дилатометре. Следовательно, пентазены являются более эффективными инициаторами полимеризации.

Протекающие в растворе реакции фотополимеризации описываются с помощью схемы



В данной схеме учтено, что каждый из образовавшихся радикалов P_1^\cdot и P_2^\cdot может инициировать полимеризацию, но с разными константами скорости (соответственно k_1 и k_2). Дальнейший рост полимерной цепи будет протекать с постоянной скоростью (реакции (3) и (4)). Реакция (5) отвечает за квадратичный обрыв цепи, а (6)–(8) – за линейный. Реакции (7) и (8) описывают взаимодействие между макрорадикалами и молекулами (RH) и радикалами (R^\cdot) растворителя с обрывом радикальной цепи.

Изучение реакции фотолиза пентазена в отсутствие мономера показало, что реакция рекомбинации радикалов P_1^\cdot и P_2^\cdot отсутствует. Поэтому в дальнейших расчетах мы их не будем учитывать.

Кинетика реакций описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{d[P_i^\cdot]}{dt} = \phi\varepsilon[Pz]I(x) - k_i[P_i^\cdot]M - k_{4i}[P_i^\cdot]\sum_{i,n}[P_iM_n^\cdot] - [P_i^\cdot](k_{5i}[Q] + k_{6i}[RH] + k_{7i}[R_i^\cdot]) \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_iM_n^\cdot]}{dt} &= k_i[P_i^\cdot]M - k_3[P_iM_n^\cdot]M - \\ &- k_4[P_iM_n^\cdot]\sum_{i,m}[P_iM_m^\cdot] - [P_iM_n^\cdot]\left(\sum_i k_{4i}[P_i^\cdot] + \right. \\ &\left. + k_5[Q] + k_6[RH] + k_7[R_i^\cdot]\right) \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_iM_n^\cdot]}{dt} &= k_i[P_iM_{n-1}^\cdot]M - k_3[P_iM_n^\cdot]M - \\ &- k_4[P_iM_n^\cdot]\sum_{i,m}[P_iM_m^\cdot] - [P_iM_n^\cdot]\left(\sum_i k_{4i}[P_i^\cdot] + \right. \\ &\left. + k_5[Q] + k_6[RH] + k_7[R_i^\cdot]\right) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_1[P_1]M - k_2[P_2]M - k_3M\sum_{i,n}[P_iM_n^\cdot] \quad (12)$$

$$\frac{d[R^\cdot]}{dt} = (k_6[RH] - k_7[R^\cdot])\sum_{i,n}[P_iM_n^\cdot] = 0, \quad (13)$$

где $i = 1, 2$; ε – коэффициент экстинкции пентазена Pz ; $\phi = \frac{k_r}{k_r + 1/\tau}$ – квантовый выход фотолиза пентазена; k_r – константа скорости его фотолиза; τ – время жизни возбужденного состояния пентазена, из которого осуществляется реакция диссоциации молекулы.

Из уравнения (13) следует, что $k_6[RH] = k_7[R^\cdot]$.

В выражении (9) учтено, что константы скорости взаимодействия радикалов P_1^\cdot и P_2^\cdot с Q , $P_iM_n^\cdot$, RH и R^\cdot могут отличаться от константы скорости взаимодействия радикалов $P_iM_n^\cdot$ с теми же продуктами.

Уравнения (9)–(11) описывают быстрые процессы, а уравнение (12) – медленный. В связи с этим производные в выражениях (9)–(11) можно приравнять нулю (квазистационарное приближение). Из уравнения (9) найдем равновесную концентрацию радикалов P_1^\cdot и P_2^\cdot :

$$[P_i^\cdot] = \frac{\phi\varepsilon[Pz]I(x)}{k_iM + k_{4i}\sum_{i,n}[P_iM_n^\cdot] + (k_{5i}[Q] + [RH]\{k_{6i} + k_{7i}k_6/k_7\})} \quad (14)$$

Из формулы (14) можно выделить два случая: если $k_iM \ll k_{4i}\sum_{i,n}[P_iM_n^\cdot] + (k_{5i}[Q] + [RH]\{k_{6i} + k_{7i}k_6/k_7\})$, тогда радикал обладает низкой эффективностью как инициатор полимеризации; в противном случае он высокоэффективен.

Система уравнений (10)–(11) содержит бесконечное число уравнений ($2 \leq n < \infty$). Удобно

просуммировать эти уравнения и получить решение для суммы радикалов $y = \sum_{i=1}^2 \sum_{m=1}^{\infty} [P_iM_m^\cdot]$:

$$\frac{dy}{dt} = \beta\varepsilon\phi[Pz]I(x) - y(k_4y + k_5[Q] + 2k_6[RH]), \quad (15)$$

где

$$\beta = \frac{k_1 M}{k_1 M + k_{41} \sum_{i,n} [P_i M_n] + (k_{51}[Q] + [RH]\{k_{61} + k_{71}k_6/k_7\})} + \frac{k_2 M}{k_2 M + k_{42} \sum_{i,n} [P_i M_n] + (k_{52}[Q] + [RH]\{k_{62} + k_{72}k_6/k_7\})}$$
(16)

В случае высокой эффективности радикалов P_1^+ и P_2^+ величина $\beta = 2$. По-видимому, этот случай соответствует продуктам фотолиза пентазена II.

Уравнение (15) имеет решение

$$y = A \frac{\operatorname{th}(Ak_4^2 t) + \frac{B}{2Ak_4}}{1 + \frac{B}{2Ak_4} \operatorname{th}(Ak_4^2 t)} - \frac{B}{2k_4} \quad (17)$$

Здесь

$$A = \left(\frac{\beta \varepsilon \varphi [Pz] I(x)}{k_4} + \frac{(k_5[Q] + 2k_6[RH])^2}{4k_4^2} \right)^{1/2}$$

$$B = k_5[Q] + 2k_6[RH]$$

Стационарная концентрация полимерных радикалов определится из выражения

$$y_{ct} = \left(\frac{\beta \varepsilon \varphi [Pz] I(x)}{k_4} + \frac{(k_5[Q] + 2k_6[RH])^2}{4k_4^2} \right)^{1/2} - \frac{(k_5[Q] + 2k_6[RH])}{2k_4} \quad (18)$$

В случае слабой эффективности линейного тушения радикалов для стационарной концентрации получим

$$y_{ct} = \left(\frac{\beta \varepsilon \varphi [Pz] I(x)}{k_4} \right)^{1/2} \quad (18a)$$

Теперь уравнение для полимеризации мономеров метилметакрилата можно представить в форме

$$\frac{dM}{dt} = -\beta \varepsilon \varphi [Pz] I(x) - k_3 M \left(\frac{\beta \varepsilon \varphi [Pz] I(x)}{k_4} \right)^{1/2} \quad (19)$$

Первый член справа, соответствующий зарождению полимерной цепи, обычно очень мал по сравнению со вторым членом. Поэтому им можно пренебречь, не внося заметной погрешности.

И, наконец, для конверсии мономеров в полимер будем иметь

$$\frac{1}{d} \int_0^d dx \int_0^t \frac{dM}{M} = -k_3 \frac{1}{d} \int_0^d \int_0^t \left(\frac{\beta \varepsilon \varphi [Pz] I(x)}{k_4} \right)^{1/2} dt dx, \quad (20)$$

т.е. величина конверсии не зависит от концентрации мономера, если для параметра β такая зависимость отсутствует.

Экспериментальная проверка последнего утверждения показала, что действительно в пределах погрешности методики зависимость величины конверсии от концентрации мономера практически отсутствует. Наблюдаемые зависимости скорее вызваны наличием неконтролируемых тушителей радикально-цепного процесса.

Уравнение (20) легко решить для случая очень тонких кювет, когда $I(x) = I_0$ – постоянная величина. Реально же мы имеем дело с толстыми кюветами, для которых оптическая плотность на длинноволновой полосе пентазена может достигать нескольких сотен. В этом случае

$$I(x) = I_0 \exp \left(- \int_0^x \varepsilon [Pz(x)] dx \right)$$

$$\frac{d[Pz(x)]}{dt} = -\varphi \varepsilon [Pz(x)] I(x)$$

Для решения такой задачи пришлось воспользоваться вычислительной техникой. Проведение вычислений показало, что в данном случае фотохимическая реакция протекает в узком приповерхностном слое. Со временем в этом слое пен-

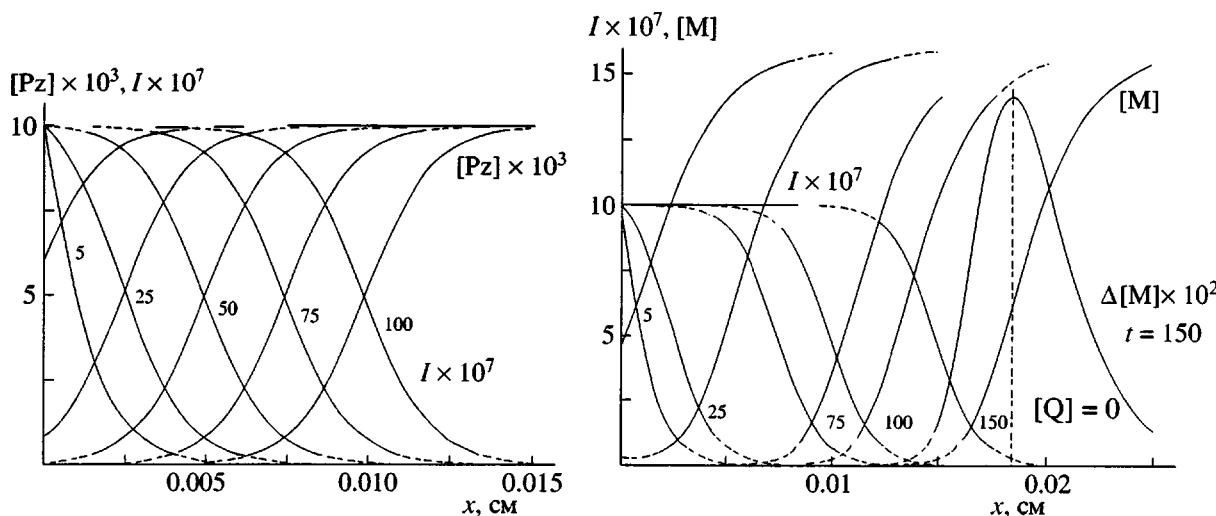


Рис. 2. Распределение интенсивности света, концентрации пентазена и метилметакрилата по толщине кюветы в зависимости от продолжительности фотополимеризации при $[Q] = 0$. Для времени $t = 150$ с показана форма фронта полимеризации.

тазен исчезает, и фронт реакции перемещается вглубь раствора (рис. 2).

Естественно, так будет выглядеть процесс в случае слабого влияния диффузии компонентов раствора. Используя реальную величину коэффициента диффузии в жидких растворах $D \sim 10^{-5}$ см²/с (в ацетоне, этаноле и толуоле величина D равна соответственно 4.3×10^{-5} , 1.3×10^{-5} и 2.1×10^{-5} [9]), можно найти время τ диффузионного переноса молекул через толщину кюветы ($d = 1$ см): $\tau = d^2/D \sim 10^5$ с. Реально для фотополимеризующихся композиций величина D на порядок меньше, что обуславливает увеличение τ на порядок. Поскольку в условиях эксперимента время полимеризации составляет несколько часов (в 10–100 раз меньше времени диффузионного переноса), процессами диффузии можно пренебречь.

Расчеты показывают, что фронт реакции движется с постоянной скоростью (рис. 1). Следовательно, установившийся процесс фотополимеризации может описываться линейной функцией времени. Отклонение от такой зависимости должно наблюдаться только в начальный период, когда только создается неизменный по форме фронт реакции. Эту зависимость мы действительно наблюдаем в эксперименте (рис. 2).

Вычислительный эксперимент позволяет находить распределение выхода ΔM полимерных молекул от квантового выхода фотополимериза-

ции $\lg \eta$ (рис. 3). Из рисунка следует, что в начальный период выход полимерных молекул несколько выше, чем в установившемся режиме. Однако, вид распределения ΔM от $\lg \eta$ остается неизменным. Этот факт объясняет увеличенную скорость фотополимеризации в начальный период (рис. 1).

Таким образом, в настоящей работе показано, что эффективность инициирования полимеризации виниловых мономеров коррелирует с квантовым выходом фотолиза пентазена. При этом ММА более активен, чем стирол, а винилацетат в изученных условиях практически не полимеризу-

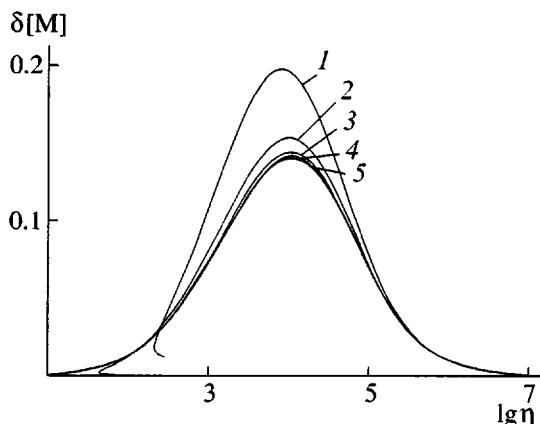


Рис. 3. Распределение выхода полимерных молекул от квантового выхода фотополимеризации. $t = 25$ (1), 50 (2), 75 (3), 100 (4) и 150 с (5).

ется. Кинетика фотоинициированной полимеризации виниловых мономеров включает две стадии. Первая характеризуется более высокой скоростью, скорость второй стадии практически постоянна. Второй стадии соответствует равномерное движение фронта полимеризации вдоль направления облучения раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гранчак В.М., Кондратенко П.А., Шерстюк В.П., Дилюнг И.И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1865.
2. Гранчак В.М., Кондратенко П.А., Дилюнг И.И. // Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т.20. № 1. С.43.
3. Маслюк А.Ф., Храновский В.А. Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров. Киев: Наукова думка, 1989.
4. Fouassier J.P., Jacques P., Louqnot D.J., Pilot T. // Polym. Photochem. 1984. № 5. P. 57.
5. Шибанов В.В., Мизюк В.Л., Миляшкевич П.Е. // Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. № 5. С. 1113.
6. Guttenplan J.B., Cohen S.C. // Tetrahedron Letters. 1969. № 26. P. 2125.
7. Wells C.F. // Trans. Faraday Society. 1961. V. 37. Pt 2. P. 1703.
8. Kondratenko N.P., Avramenko L.F., Kondratenko P.A., Syromyatnikov V.G. // Functional Materials. 2000. V. 7. № 4(1). P. 613.
9. Krüger C.J., Weiss R. // Z. Naturforsch. 1970. B. 25a. № 5. S. 777.

Photoinitiation of Vinyl Polymerization with Aromatic Pentazenes

V. G. Syromyatnikov, N. P. Kondratenko, E. A. Novikova, and L. F. Avramenko

*Shevchenko National University,
Kiev, Vladimirskaya ul. 64, Kiev, 01033 Ukraine*

Abstract—3-Methyl-1,4-pentazadienes (pentazenes) were proposed as highly efficient photoinitiators of vinyl polymerization. The efficiency of pentazene initiation correlates with the quantum yield of their photolysis. The kinetics of polymerization of a number of vinyl monomers in solution in the presence of pentazenes was studied, and the numerical modeling of the process was performed. In terms of kinetics, photoinitiated polymerization includes two steps: the first step is characterized by a much higher rate, whereas the rate of the second step remains virtually unchanged. The steady movement of the polymerization front along the direction of solution radiation was observed at the second step.