

УДК 541(14+64):547.39

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ БИПИРИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ

© 2007 г. Е. С. Климов, О. А. Давыдова

Ульяновский государственный университет
432700 Ульяновск, ул. Л. Толстого, 42

Поступила в редакцию 17.05.2006 г.

Принята в печать 31.10.2006 г.

Изучена фотополимеризация акриловых мономеров, инициированная бипиридиниевыми солями. Найдено, что образование активных радикалов протекает более эффективно в присутствии кислорода воздуха, чем в вакууме. Предложена схема процесса, включающая одноэлектронный перенос с участием кислорода.

Ранее нами изучена радикальная фотополимеризация акриловых мономеров инициирующей системой эфир бензоина–амин в присутствии кислорода воздуха [1, 2].

Цель настоящей работы – исследование инициирующей способности бипиридиниевых солей в фоторадикальной полимеризации акриловых мономеров на воздухе для получения материалов с высокими показателями преломления.

Для заметного образования ион-радикалов в результате переноса электрона, донорно-акцепторные системы в первом приближении должны удовлетворять условию $(I_D - E_A) < 5$ эВ, где I_D – потенциал ионизации донора, E_A – сродство к электрону акцептора.

В зависимости от значений I_D и E_A перенос электрона в донорно-акцепторной паре может происходить либо самопроизвольно, либо под воздействием температуры или облучения ($I_D - E_A > 5$ эВ). Дополнительное воздействие более предпочтительно, поскольку позволяет регулировать скорость инициирования активных радикалов и управлять процессом полимеризации. Возбуждение комплекса с переносом заряда и реализация одноэлектронного переноса между его компонентами облегчается при наличии у акцептора групп или фрагментов, способных к возбуждению под действием света [3]. Такими свойствами обладают бипиридиниевые соли.

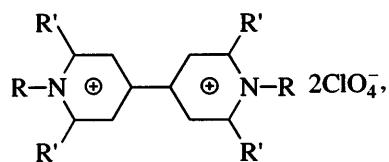
E-mail: olga1103@inbox.ru (Давыдова Ольга Александровна).

Эффективным методом контроля подобных процессов является метод ЭПР.

Для отверждения в работе брали смесь, состоящую из трех компонентов: диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3, 25%), триметилолпропантиакрилат (ТМП, 25%), диакрилат диглицидилового эфира диоксипропилдифенилолпропана (*бис*-ГМА, 50%).

В работе использовали продажные мономеры. *Бис*-ГМА и ТМП выпускаются под маркой “EBECRYL” фирмой “USB Chemicals” (Бельгия); мономер ТГМ-3 – производства Закрытого акционерного общества “Заря” (Дзержинск). Дополнительно мономеры не очищали.

Инициаторами служили бипиридиниевые соли: 1,1'-диметил-2,2',6,6'-тетрафенилбипиридинийперхлорат (I); 1,1'-дигексил(гептил, бензил)бипиридинийперхлораты (II–IV):



где $R = CH_3$; $R' = C_6H_5$ (I); $R' = H$; $R = n-C_6H_{11}$ (II), $R = n-C_7H_{13}$ (III) и $CH_2C_6H_5$ (IV).

Соли синтезировали по методикам, приведенным в работе [4]. Электрохимические потенциалы полуволн восстановления соединений II–IV определены нами ранее в работе [5].

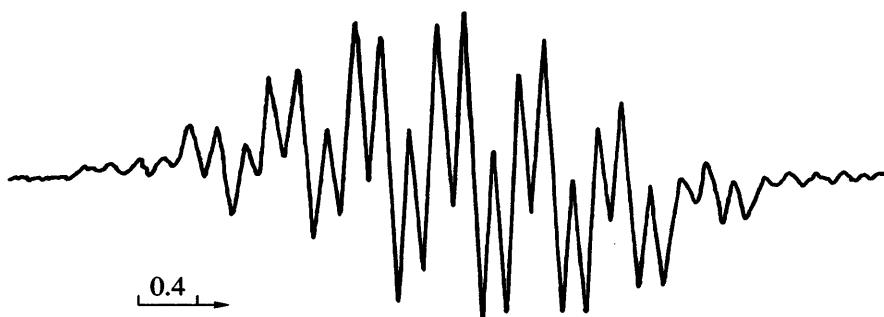


Рис. 1. Спектр ЭПР катион-радикала 1,1'-диметил-2,2',6,6'-тетрафенилбипиридиния.

Полимеризацию проводили следующим образом. В обезжиренную ацетоном силиконовую матрицу размером 50 × 50 мм пипеткой вносили 1 мл смеси мономеров с инициатором (3 мас. %). Смесь прижимали пластинкой из оргстекла и освещали ртутной лампой ДРТ-1000 с расстояния 30 см.

Полноту отверждения контролировали электрохимическим окислением полимеризующейся смеси в режиме циклической вольтамперометрии по бис-ГМА, необратимо окисляющемуся на платиновом электроде при потенциале полуволны окисления $E_{1/2} = 1.40$ В. За время полного отверждения принимали период полного исчезновения волны окисления мономера. Использовали полярограф LP-7, рабочий электрод – платиновый, электрод сравнения – насыщенный каломельный, растворитель – ацетонитрил, фоновый электролит – борфторид тетрабутиламмония (электрохимические измерения проведены А.А. Бумбером).

Конверсию определяли методом экстракции. Навеску образца полимера экстрагировали в аппарате Сокслета ацетоном при 60°C в течение 1 ч, образец высушивали и взвешивали. Предельная конверсия составила 92%.

При концентрации бипиридиниевых солей 3 мас. % по отношению к смеси мономеров время полного отверждения составило 15–20 мин. Полученные органические стекла имеют окраску от светло-зеленого до светло-синего цвета. Показатель преломления $n = 1.50\text{--}1.51$.

Эффективность генерации активных радикалов изучали методом ЭПР (радиоспектрометр SE/X-2543) по концентрационной гибели 2,2',6,6'-

тетраметилпиперидон-1-оксила. Синтез иминоксильного радикала осуществляли по методике [6].

При УФ-облучении реакционной смеси мономеров и бипиридиниевых солей на воздухе (2–5 мин) в спектрах ЭПР регистрируются парамагнитные частицы. При тех же условиях в вакууме интенсивность сигналов ЭПР падает в несколько раз. При дальнейшем облучении до 10 мин интенсивность сигналов нарастает, после чего начинает уменьшаться и к 15–20 мин парамагнетизм исчезает. К этому времени происходит полное отверждение смеси мономеров.

Спектры ЭПР снимали сразу после их появления. Для записи разрешенной структуры ампулу с реакционной смесью вакуумировали. Регистрируемые спектры ЭПР принадлежат катион-радикалам бипиридиниевых солей. В случае I спектр ЭПР однозначно интерпретируется с учетом расщепления неспаренного электрона на двух эквивалентных ядрах азота, шести эквивалентных протонах метильных групп и четырех эквивалентных протонах бипиридиниевого фрагмента (рис. 1). Расщепление от фенильных групп не проявляется. Параметры спектра: $a_N = a_H(CH_3) = 0.43$ мТл, $a_H^{3,3',5,5'} = 0.14$ мТл, $g = 2.0030$.

Вид спектров ЭПР катион-радикалов II–IV идентичен. Неспаренный электрон делокализован по всему бипиридиниевому фрагменту и заместителям у атомов азота. Параметры спектров: $a_N = 0.42$ мТл (2 эквивалентных азота), $a_H = 0.14$ мТл (8 протонов бипиридиния), $a_H = 0.28$ мТл (4 метиленовых протона заместителей). Значение g -фактора близко к значению для свободного электрона, $g = 2.0030$. Все спектры ЭПР катион-радикалов получены в модельной

системе одноэлектронным восстановлением бипиридиниевых солей I–IV на металлическом цинковом зеркале в вакууме. Растворитель ацетонитрил.

Способность соединений к одноэлектронному восстановлению и окислению можно оценивать по электрохимическим потенциалам. Электрохимические потенциалы полуволн восстановления бипиридиниевых солей равны –0.34 (I), –0.37 (II), –0.38 (III) и –0.26 В (IV) [5]. Из мономеров наиболее легко окисляется *bis*-ГМА (потенциал полу волн окисления 1.4 В). В первом приближении заметной скорости переноса электрона между мономером и бипиридиниевой солью без фотостимуляции быть не должно.

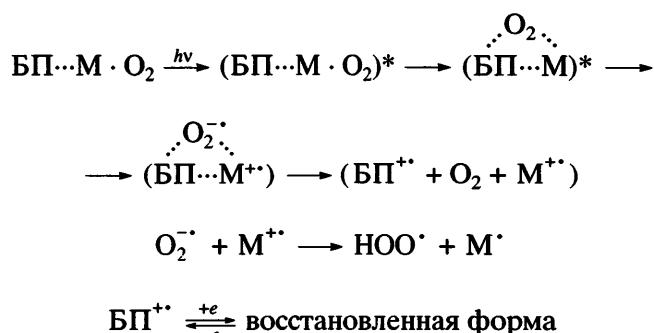
Сенсибилизированный атмосферным кислородом фотоперенос электрона в комплексе с переносом заряда, образованном поли-N-винилкарбазолом (поли-N-эпоксипропилкарбазолом) и трифенилпирилийперхлоратом, с образованием трифенилпирианильного радикала, описан нами в работах [7, 8]. В случаях достаточно сильного электроноакцептора комплекс с переносом заряда образуется между инициатором и мономером [9].

Мы предполагаем, что и в случае акриловых мономеров, допированных бипиридиниевыми солями, протекают аналогичные процессы. Наблюдаемый факт увеличения интенсивности сигналов катион-радикалов в присутствии мономеров на воздухе (по сравнению с вакуумом) свидетельствует о том, что в сложных окислительно-восстановительных фотопроцессах в той или иной форме кислород участвует.

Образование катион-радикалов бипиридиния позволяет определить направление фотопереноса электрона – от мономера на бипиридиниевую соль.

Наряду с прямым переносом электрона между мономером и инициатором, учитывая средство кислорода к электрону ($I_D \approx 0.8$ эВ) и его способность образовывать молекулярные комплексы с электронодонорами, можно предположить, что комплекс с переносом заряда образован бипиридиниевой солью и молекулярным комплексом мономер–кислород. Кислород в межмолекулярном комплексе может быть связан с донором и акцептором через мостиковую связь и облегчает

перенос электрона. Возникновение подобных мостиковых связей между донором и акцептором посредством третьей молекулы, и перенос электрона через нее известны [3]. Распад ион-радикальной пары и дальнейшие превращения приводят к образованию активных радикалов и полимеризации смеси мономеров:



(БП – бипиридиниевая соль, М – мономер).

Действие кислорода воздуха неоднозначно. Отверждение реакционной смеси необходимо проводить в закрытой системе (система при УФ-отверждении закрывается прозрачным материалом). При осуществлении полимеризации в открытой системе на воздухе избыток кислорода приводит к замедлению полимеризации из-за вторичных процессов. Следовательно, наличие растворенного в реакционной смеси кислорода способствует полимеризации, но его поглощение из воздуха в открытой системе нежелательно.

Влияние кислорода проявляется и на обратимости равновесных одноэлектронных переходов в триаде дикатион \rightleftharpoons катион-радикал \rightleftharpoons восстановленная форма с сопряженными связями.

При проведении реакции в вакууме и прекращении облучения сигнал ЭПР катион-радикала исчезает в течение 1 ч. Вскрытие ампулы на воздухе приводит к его появлению. В тех же условиях при осуществлении реакции на воздухе сигнал ЭПР сохраняется несколько часов. По-видимому, кислород воздуха окисляет восстановленную форму, и катион-радикал регенерируется, т.е. в присутствии кислорода катион-радикал более устойчив, чем его восстановленная форма. Вопрос о вторичных процессах с участием кислорода является дискуссионным и требует дальнейших исследований.

Эффективность генерации активных радикалов в присутствии кислорода и в вакууме изучали

введением в реакционную смесь 2,2',6,6'-тетраметилпиперидон-1-оксила. Концентрация радикала $c_0 = 5 \times 10^{-4}$ моль/л, концентрация бипиридиниевой соли $c_{\text{ппр}} = 5 \times 10^{-3}$ моль/л. Кинетические измерения удается провести при конверсии порядка 40% (до уширения линии спектра, связанного с изменением вязкости). В этих условиях иминоксильный радикал находится в межзерновых пролойках и его диффузационная подвижность велика [10]. В спектрах ЭПР фиксируется суперпозиция двух сигналов – иминоксильного радикала (триплет 1 : 1 : 1, $a_N = 1.5$ мГл) и катион-радикала бипиридиния. Сигнал иминоксила более интенсивен вследствие того, что стационарная концентрация образующегося катион-радикала бипиридиния много меньше, чем концентрация исходной соли, а ширина линии иминоксильного радикала меньше, чем у катион-радикала. Эти обстоятельства позволяют выделить компоненты иминоксильного радикала из суперпозиции спектров.

Метод стационарной ЭПР-спектроскопии имеет существенные ограничения при определении истинных констант скорости реакций. Это связано с большой ошибкой (до порядка) при количественном измерении концентрации радикалов. Чтобы найти константы скорости рекомбинации радикалов, необходимо знать константы скорости их образования или другие параметры (коэффициенты диффузии молекул, вероятность рекомбинации при встрече радикалов в объеме).

Совместное рассмотрение этих вопросов не представляется возможным, в связи с чем в работе определяли относительные константы скорости рекомбинации. Кинетические измерения проводили по уменьшению интенсивности первой компоненты спектра ЭПР иминоксильного радикала.

Из кинетических данных следует, что рекомбинация иминоксильного радикала с активными радикалами из реакционной смеси является реакцией второго порядка. Сравнение относительных констант скорости реакций рекомбинации, вычисленных из графиков зависимостей (c_0/c –время), приводит к следующему результату: скорость рекомбинации в присутствии кислорода выше скорости рекомбинации в вакууме в 2–3 раза. В случае

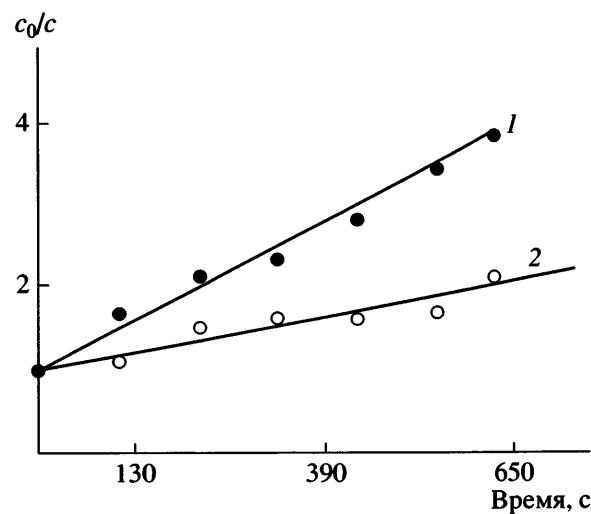


Рис. 2. Изменение концентрации иминоксильного радикала при УФ-облучении реакционной смеси на воздухе (1) и в вакууме (2).

соединения IV величина $k_{2(O_2)} = 9.1$ л/моль с, $k_{2(\text{вак})} = 3.2$ л/моль с (рис. 2).

Итак, образование активных радикалов при применении бипиридиниевых солей в качестве инициаторов полимеризации акрилатов ускоряется кислородом, выполняющим роль переносчика электрона от мономера на бипиридиниевую соль. Использование бипиридиниевых солей в качестве инициаторов для получения сетчатых акрилатов в присутствии кислорода воздуха позволяет получать материалы с высокими показателями преломления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давыдова О.А., Климов Е.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 1. С. 109.
2. Давыдова О.А., Сабанов В.Х., Филоненко В.И., Климов Е.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 10. С. 151.
3. Калниныш К.К. Электронное возбуждение в химии. СПб: ИВС РАН, 1998.
4. Климина Г.П., Крайнов И.П., Проценко Е.Г., Ди-станов Б.Г. // Химия гетероцикл. соед. 1979. № 2. С. 264.

5. Крайнов И.П., Крамаренко С.Ф., Доценко Е.И., Бумбер А.А., Климов Е.С., Охлобыстин О.Ю. // Химия гетероциклических соединений. 1986. № 5. С. 626.
6. Розанцев Э.Г. Иминоксильные радикалы. М.: Химия, 1970.
7. Охлобыстин О.Ю., Климов Е.С., Бумбер А.А., Монастырская В.И. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1982. № 6. С. 452.
8. Охлобыстин О.Ю., Климов Е.С., Бумбер А.А., Монастырская В.И. // Журн. прикл. химии. 1984. № 2. С. 348.
9. Гришин Д.Ф. // Вестн. Нижегородского гос. ун-та им. Н.И. Лобачевского. 1996. С. 67.
10. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые полиакрилаты. М.: Химия, 1995.

Photopolymerization of Acrylates in the Presence of Bipyridinium Salts

E. S. Klimov and O. A. Davydova

*Ul'yanovsk State University,
ul. L'va Tolstogo 42, Ul'yanovsk, 432700 Russia
e-mail: olga1103@inbox.ru*

Abstract—The photopolymerization of acrylic monomers initiated by bipyridinium salts has been studied. It has been shown that active radicals are produced more efficiently in the presence of atmospheric oxygen than that in vacuum. A scheme of the process including one-electron transfer involving oxygen has been proposed.