

О.Ч. Туронок, Е.В. Дяченко, В.М. Гранчак, С.Я. Кучмий

КИНЕТИКА АЭРОБНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ВОДНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ ОЛЕОФИЛЬНЫХ ФОТОИНИЦИАТОРОВ

Изучена кинетика фотополимеризации акриламида на воздухе в присутствии ряда широко применяемых маслорастворимых фотоинициаторов, а также бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты. Показана высокая эффективность фотоинициатора 2-гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропанона. Обнаружено повышение его растворимости в водных растворах при увеличении содержания в них акриламида.

В настоящее время уровень производства водорастворимых и водонабухаемых полимеров оценивается, по меньшей мере, сотнями тысяч тонн в год с ежегодным увеличением потребности [1]. При этом акриламид остается безусловным лидером в качестве основного сырья при производстве указанных полимеров из-за их низкой стоимости и высокой эффективности.

Интерес к фотополимеризации акриламида обусловлен рядом преимуществ фотоиницированной полимеризации по сравнению с "традиционной" термически инициированной, а также появлением новых областей использования (со)полимеров акриламида, например, в медицине [2] или при получении голографических материалов [3]. Кроме того, этот мономер часто используется в качестве модельного вещества для изучения особенностей полимеризации в водных средах.

На практике обычно реализуется процесс радикальной полимеризации акриламида в водных растворах, который довольно эффективно ингибируется кислородом воздуха. Создание бескислородных (анаэробных) условий протекания радикальной полимеризации, а особенно фотополимеризации, вызывает очевидные технические трудности, вследствие чего ведутся интенсивные исследования по реализации фотополимеризации в присутствии кислорода воздуха [4], в том числе и в водных средах.

Несмотря на широкий выбор фотоиницирующих систем использование воды в качестве реакционной среды при фотополимеризации имеет существенные ограничения, поскольку многие традиционные фотоинициаторы практически не растворимы в воде. Поэтому в качестве фотоинициаторов полимеризации акриламида используются водорастворимые фотоиницирующие системы, чаще всего, красители [3, 5, 6], применение которых далеко не всегда удобно на практике. В связи с этим

заслуживает внимания использование для этих целей широко применяемых в коммерческом масштабе фотоинициаторов из класса ароматических карбонильных соединений. На сегодняшний день механизм фотоиницирования полимеризации акрилатов при помощи этих веществ хорошо известен [7—9] и состоит в распаде под действием света молекулы фотоинициатора на кетильный радикал и радикал, соответствующий другой части этой молекулы (α -диссоциация). В работе [10] показано, что перевод в водорастворимое состояние широко известного олеофильного фотоинициатора 2,2-диметокси-2-фенилацетофенона посредством образования с метилциклодекстрином комплекса хозяин—гость вызывает эффективную фотополимеризацию акриламида.

Цель настоящей работы состояла в определении возможности использования ряда растворимых в воде карбонильных фотоинициаторов для водной фотополимеризации акриламида в присутствии кислорода воздуха и сравнение их эффективности. Кроме того, была сделана попытка оценить возможность применения в качестве инициатора фотополимеризации акриламида бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (БФТК), фотоактивность которой хорошо известна [11], а также ее натриевой соли, хорошо растворимой в воде.

Акриламид (содержание основного вещества 98.5 %, Acros Organics, Бельгия) перед применением был очищен возгонкой в вакууме. Фотоинициаторы DAROCUR 1173 (2-гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропанон), IRGACURE 651 (2,2-диметокси-2-фенилацетофенон, бензилдиметилкеталь), IRGACURE 2959 (4-(2-гидроксиэтоксифенил)-(2-гидрокси-2-метилпропил)кетон), IRGACURE 819 (фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид) производства CIBA SPEZIALITAETENCHEMIE AG (Базель, Швейцария), а также диангидрид бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (Merck

© О.Ч. Туронок, Е.В. Дяченко, В.М. Гранчак, С.Я. Кучмий, 2009

KGaA, Дармштадт, Германия) использовали без очистки. Формулы указанных фотоинициаторов приведены в табл. 1. Все остальные реактивы были квалификации х.ч.

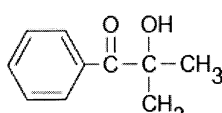
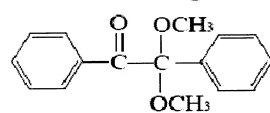
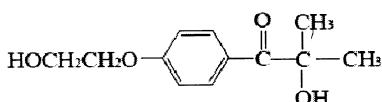
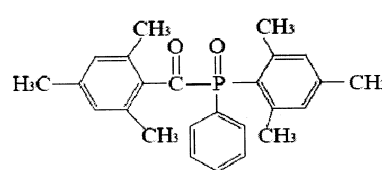
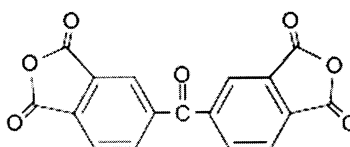
В качестве полимеризационной ячейки применяли открытый цилиндрический сосуд, толщина слоя полимеризуемого раствора акриламида в котором не превышала 10 мм. Облучение проводили при температуре 22 ± 0.5 °С люминесцентной трубчатой лампой низкого давления ЛУФ 80И-1 (ТУ 3.06 Украины 003-92 ЖТИМ.675510. 003 ТУ) с максимумом спектрального распределения излучения при длине волны 370 нм. Интенсивность падающего света составляла $2.8 \cdot 10^{17}$ квант/мин. Из-за неравномерности полимеризации, вызванной в первую очередь сильным воздействием кислорода воздуха на поверхностные слои полимеризуемой системы, и связанным с этим большим разбро-

сом данных, кинетические измерения каждой системы проводили по несколько раз. Погрешность единичного измерения при этом не превышала 2 % ($2\alpha=0.95$). Разброс данных на начальных участках кинетических кривых не превышал 10 %. Содержание непрореагировавшего акриламида в полимеризуемом растворе определяли с помощью анализа двойных связей по известной методике [12]. Бескислородные (анаэробные) условия были реализованы проведением фотополимеризации в вакууме или атмосфере аргона.

Растворы для кинетических исследований готовили, добавляя навески фотоинициатора к 1.0 М раствору акриламида в дистиллированной воде, размешивая в течение 4—5 ч на магнитной мешалке и выстаивая полученный раствор в течение 1—5 сут в темноте. Раствор акриламида, содержащий БФТК, готовили следующим образом:

Т а б л и ц а 1

Формулы используемых фотоинициаторов и кинетические параметры аэробной фотополимеризации водных растворов акриламида (1.0 моль/л) с их участием

Фотоинициатор	Структурная формула	C, моль·л ⁻¹	$v_0 \cdot 10^3$, моль ⁻¹ ·л ⁻¹ ·с	τ , с	α , %
DAROCUR 1173		0.01	3.1	210	98
		0.005	2.0	280	82
		0.0025	1.35	500	68
		0.001	0.92	910	56
IRGACURE 651		0.001	1.3	780	58
IRGACURE 2959		0.01	1.8	920	38
		0.005	0.53	3200	7
IRGACURE 819		0.001	—	—	0
Диангидрид бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты		0.01	—	—	0

П р и м е ч а н и е. v_0 — Начальная скорость полимеризации; τ — индукционный период; α — степень конверсии через 10 мин после начала полимеризации.

навеску диангирида БФТК кипятили в дистиллированной воде до полного растворения, после остывания добавляли требуемое количество акриламида и доводили дистиллированной водой до нужного объема.

Насыщенные растворы фотоинициаторов готовили, выдерживая над навеской фотоинициатора растворы акриламида с различной концентрацией более 30 сут (по истечении этого времени концентрация инициатора в растворе не менялась) при температуре 18 °С с заведомо большим количеством фотоинициатора (визуально видимая другая фаза). Спектры поглощения акриламида в используемых концентрациях и фотоинициаторов DAROCUR 1173 и IRGACURE 2959 в значительной мере перекрываются. Поэтому для определения концентрации фотоинициаторов в водном растворе акриламида получали дифференциальные спектры, записанные относительно растворов акриламида соответствующей концентрации. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Spesord M40.

В качестве индукционного периода принимали время, соответствующее точке пересечения с осью абсцисс касательной к начальному участку кинетической кривой полимеризации. Скорости полимеризации определяли на начальном участке кинетической кривой полимеризации после завершения индукционного периода.

Результаты кинетических исследований фотополимеризации акриламида на воздухе в присутствии различных фотоинициаторов представлены в табл. 1, из которой видно, что такие вещества как IRGACURE 819 и БФТК в условиях эксперимента оказались неэффективными. В их присутствии полимеризация не происходила в течение 2 ч при концентрации фотоинициаторов 0.001 моль/л. Использовать большие концентрации указанных фотоинициаторов не удалось из-за их чрезвычайно низкой растворимости в водных растворах. Однако в отсутствие кислорода воздуха даже при такой малой концентрации эти вещества вполне эффективно инициировали фотополимеризацию акриламида. Аналогичные результаты были получены и при использовании натриевой (калиевой) соли БФТК при концентрации 0.01 моль/л. БФТК отличается от остальных фотоинициаторов по механизму фотоиницирования полимеризации и, как и другие бензофеноны, требует применения в качестве соинициатора донора электронов или атома водорода [13]. Факт фотоиницирования по-

лимеризации при помощи БФТК можно объяснить тем, что в качестве донора водорода выступает сам акриламид, образуя с ним комплекс. Предположение об образовании комплекса между бензофеноном и акриламидом высказано в работе [14]. По всей видимости, образование такого комплекса действительно происходит в данном случае и он ответственен за инициирование полимеризации акриламида в присутствии БФТК в бескислородных условиях. Приведенные факты свидетельствуют о сильном влиянии кислорода на элементарные процессы стадии инициирования фотополимеризации при помощи БФТК и ее солей, а также IRGACURE 819.

На рис. 1 представлены типичные кривые зависимости конверсии акриламида от времени при фотополимеризации на воздухе в присутствии DAROCUR 1173. Подобные кинетические кривые получены для IRGACURE 651 и IRGACURE 2959. Такие зависимости характерны для ингибирован-

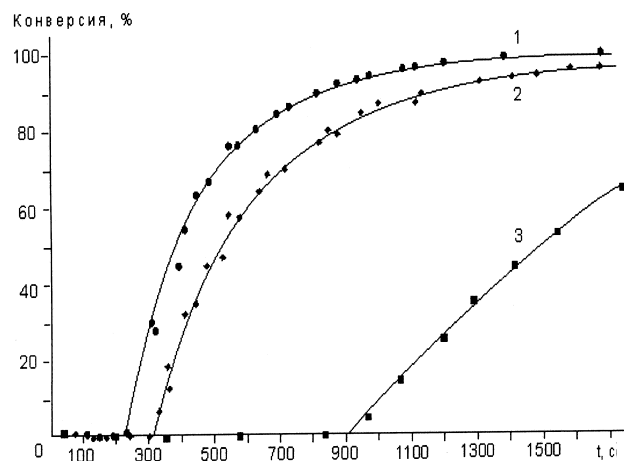


Рис. 1. Зависимость степени конверсии акриламида от времени облучения при различных концентрациях фотоинициатора DAROCUR 1173: 1 — 0.01; 2 — 0.005; 3 — 0.001 моль/л.

ной радикальной полимеризации и наблюдались при фотоиницировании полимеризации акриламида в присутствии кислорода другими системами, например красителями [5, 6].

Исходя из данных, приведенных в табл. 1, можно сделать вывод, что по эффективности инициирования полимеризации акриламида DAROCUR 1173 и IRGACURE 651 сравнимы. Однако из-за чрезвычайно низкой растворимости IRGACURE 651 в воде (указанная в табл. 1 концентрация —

практически насыщенный раствор этого вещества в воде) возможность его применения для фотополимеризации акриламида в водных растворах весьма проблематична.

Очевидно, что в условиях эксперимента фотоинициатор DAROCUR 1173 имеет неоспоримые преимущества по сравнению с другими фотоинициаторами, поскольку скорость инициированной с его помощью фотополимеризации значительно превосходит скорость процесса, инициированного остальными фотоинициаторами. Оказалось также, что это единственный фотоинициатор, позволяющий за приемлемое время довести степень конверсии акриламида практически до 100 % (содержание остаточного мономера после 30 мин облучения не превышало 0.2 %). Кроме того, DAROCUR 1173 можно применять в относительно больших концентрациях, что, как видно из рис. 1, ведет к достижению высоких степеней превращения за относительно короткое время. Растворы акриламида, содержащие DAROCUR 1173, устойчивы при хранении в течение нескольких месяцев, не полимеризуются под действием видимого света. Полученный при помощи этого фотоинициатора раствор полиакриламида даже после длительного облучения (3 ч) полностью растворим в воде, то есть не содержит сшитого полимера. Применимость остальных фотоинициаторов ограничена как их значительно более низкой фотоактивностью, так и гораздо меньшей растворимостью в водных растворах. Особенно плохо растворимыми оказались IRGACURE 651, IRGACURE 819.

Согласно данным, приведенным в работе [15], растворимость DAROCUR 1173 в воде (0.14 г/100 мл или 0.0085 моль/л) ниже, чем IRGACURE 2959 (1.7 г/100 мл или 0.076 моль/л). Принимая во внимание свойства DAROCUR 1173, можно было полагать, что фотоинициатор IRGACURE 2959, который, по сути, представляет собой гидроксизетоксипроизводное DAROCUR 1173 (табл. 1), будет более эффективен, особенно, с учетом его лучшей растворимости в воде. Однако оказалось, что эти инициаторы резко отличаются по фотохимической активности — при использовании IRGACURE 2959 индукционный период в 4 раза выше, а скорость полимеризации примерно вдвое ниже, чем в присутствии DAROCUR 1173 (табл. 1). Подробные исследования, проведенные Турро и сотрудниками [7, 8] в неводных средах, также показали более низкую фотоиницирующую активность IRGACURE 2959 по сравнению с DAROCUR 1173.

Эти авторы установили, что константа скорости α -распада IRGACURE 2959 примерно на порядок ниже по сравнению с DAROCUR 1173.

Мы также обнаружили увеличение растворимости фотоинициатора DAROCUR 1173 с ростом концентрации акриламида. На рис. 2 приведены данные об изменении концентрации DAROCUR 1173 в его насыщенном водном растворе в зависимости от содержания в нем акриламида, из которых можно сделать вывод о том, что с увеличением концентрации акриламида в водном растворе возрастает максимальная концентрация фотоинициатора DAROCUR 1173 (рис. 2, кривая 1). В то же время концентрация насыщенного раствора IRGACURE 2959 практически не менялась в исследованном диапазоне концентраций акриламида 0.25 ± 2.0 М (рис. 2, кривая 2).

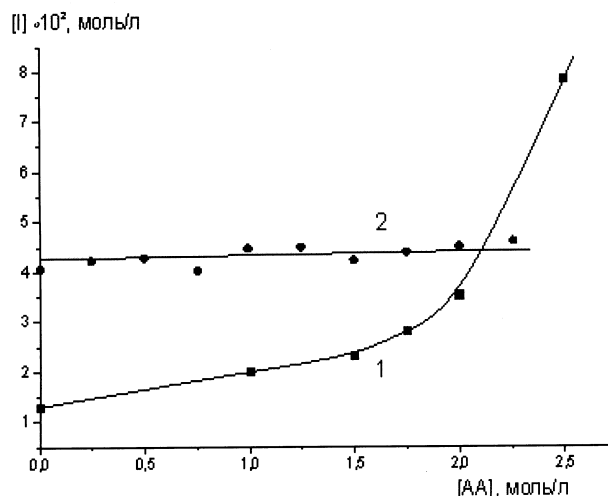


Рис. 2. Зависимость концентрации насыщенных водных растворов DAROCUR 1173 (1) и IRGACURE 2959 (2) от содержания в них акриламида.

Повышение растворимости DAROCUR 1173 при увеличении концентрации акриламида может быть объяснено образованием комплекса между этими веществами, поскольку акриламид является довольно известным комплексообразователем [16]. Как показано в работе [17], в области высоких концентраций акриламида существенную роль в увеличении скорости его полимеризации играет самоассоциация молекул мономера. По всей видимости, это явление самоассоциации при относительно высоких концентрациях мономера может изменить и характер комплексообразования молекул акриламида и фотоинициатора DAROCUR

1173, приводя к увеличению растворимости последнего. Это предположение подтверждается данными, приведенными на рис. 2 (кривая 1), из которых видно сильную нелинейную зависимость растворимости фотоинициатора от содержания акриламида в растворе в области высоких концентраций последнего.

Т а б л и ц а 2

Величина индукционного периода и скорость полимеризации при фиксированной концентрации фотоинициатора DAROCUR 1173 (0.005 М) и различных концентрациях акриламида

Акриламид, моль/л	τ , с	$v_{\text{нач}} \cdot 10^3$, моль ⁻¹ ·л ⁻¹ ·с
0.5	440	1.2
0.75	350	1.8
1.0	280	2.5
1.25	260	3.3
1.5	140	6.0

В табл. 2 приведены данные, показывающие влияние концентраций DAROCUR 1173 на индукционные периоды и скорости полимеризации акриламида. Из них видно, что повышение концентрации инициатора и связанное с этим увеличение скорости полимеризации вызывает уменьшение индукционного периода, что согласуется с представлениями о протекании ингибированной кислородом радикальной полимеризации [4]. Из представленных на рис. 3 данных можно вычислить, что порядок по фотоинициатору составляет 0.52, а по мономеру — 1.05 при концентрациях акриламида не выше 1 М. Это позволяет сделать вывод, что по окончании индукционного периода кинетика фотополимеризации акриламида в пределах ошибки эксперимента (6 %) соответствует классическому выражению для скорости радикальной полимеризации ($-d[M]/dt = f([I]^{0.5}[M])$, где $[M]$ — концентрация мономера, $[I]$ — концентрация инициатора).

В работе [8] было показано, что константа скорости присоединения кетильного радикала, образующегося в результате α -распада DAROCUR 1173, к кислороду по меньшей мере на два порядка выше, чем к акрилату. Расходящиеся радикалы цепи также в первую очередь будут реагировать с кислородом, так как в

данной системе кислород является типичным ингибитором. Поскольку кинетика полимеризации после “выгорания” кислорода практически соответствует теоретическим закономерностям, то можно сделать вывод, что образующиеся перекисные соединения не принимают участие в дальнейших процессах фотоиницирования. Следует отметить, что в работе [18] показано, что образующиеся при аэробной полимеризации акриламида перекисные соединения являются достаточно стабильными и не принимают участия в процессах иницирования по меньшей мере до температуры 60 °С.

По всей видимости, при концентрациях мономера выше 1 моль/л кинетическая схема полимеризации осложнена процессами самоассоциации молекул мономера и его комплексообразованием с молекулами фотоинициатора. Во всяком случае, чтобы объяснить отклонение от линейной зависимости скорости полимеризации от концентрации акриламида при концентрации последнего 1,5 моль/л и больше (см. табл. 2, рис. 3) мы, как и авторы работы [14], предполагаем образование комплекса между молекулой фотоинициатора и акриламидом. Возможно, что существенный вклад в эту нелинейность вносит самоассоциация молекул акриламида, которая при больших концентрациях последнего приводит к спонтанной полимеризации [17].

Таким образом, на основании полученных в данной работе результатов можно сделать вывод, что применение коммерчески доступного и деше-

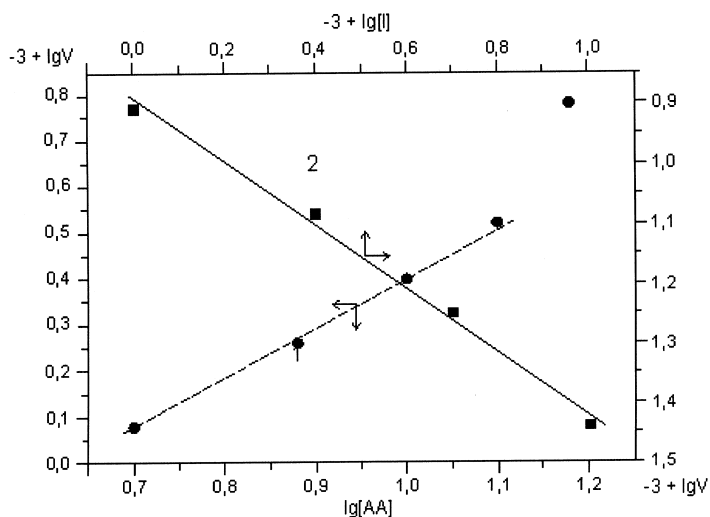


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости фотополимеризации акриламида от логарифма концентрации акриламида (1) и фотоинициатора DAROCUR 1173 (2).

вого фотоинициатора DAROCUR 1173 для фотополимеризации акриламида в присутствии кислорода воздуха, по сравнению с другими широко распространенными фотоинициаторами, является предпочтительным. Этот фотоинициатор позволяет получать полиакриламид при действии маломощного и поэтому довольно безопасного источника длинноволнового УФ-излучения. Кроме того, возможность повышения концентрации DAROCUR 1173 в водном растворе в присутствии акриламида позволяет вводить этот фотоинициатор в фотополимеризуемые композиции в количествах, обеспечивающих высокую эффективность отверждения.

Авторы выражают благодарность А.М. Иноземцеву (Ciba Specialty Chemicals) за подробные консультации и любезно предоставленные образцы фотоинициаторов.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику фотополімеризації акриламід у повітрі в присутності ряду широко застосовуваних малорозчинних фотоініціаторів, а також бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбонової кислоти. Показано високу ефективність фотоініціатору 2-гідрокси-2-метил-1-феніл-1-пропанону. Виявлено підвищення його розчинності у водних розчинах при збільшенні вмісту в них акриламід.

SUMMARY. The kinetics of photopolymerization of a number of commonly used oil-soluble photoinitiators and benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic acid have been studied. A high efficiency of 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropanone photoinitiator has been shown. It has been found that its solubility in aqueous solutions increases when the acrylamide content of them is increased.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского
НАН Украины, Киев
Медицинский институт УАНМ, Киев

Поступила 29.09.2008

1. *Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П. и др.* Полиакриламид / Под ред. В.Ф. Куренкова. -М.: Химия, 1992.
2. *Лопатин В.В., Аскадский А.А.* Полиакриламидные гели в медицине. -М.: Научный мир, 2004.
3. *Naydenova I., Mihaylova E., Martin S., Toal V.* // Optics Express. -2005. -**13**, № 13. -P. 4878—4889.
4. *Biernat M., Rokicki G.* // Polimery. -2005. -**50**, № 9. -S. 631.
5. *Chaberek S., Shepp A., Allen R.J.* // J. Phys. Chem. -1965. -**69**, № 2. -P. 641.
6. *Hsia Chen C.S.* // J. Polym. Sci. A. -1965. -**3**, № 3. -P. 1107.
7. *Jockusch S., Turro N.J.* // J. Amer. Chem. Soc. -1999. -**121**. -P. 3921.
8. *Jockusch S., Landis M.S., Freiermuth B., Turro N.J.* // Macromolecules. -2001. -**34**. -P. 1619.
9. *Fischer H., Baer R., Hany R. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. -1990. -№ 5. -P. 787.
10. *ShuJing Li, FeiPeng Wu, MiaoZhen Li, ErJian Wang* // Polymer. -2005. -**46**. -P. 11934.
11. *Sduberlich J., Beckert D.* // J. Phys. Chem. -1995. -**99**, № 33. -P. 12520.
12. *Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. -Л.: Химия, 1972.
13. *Гранчак В.М.* Дис. ... докт. хим. наук. -Киев: Ин-т физ. химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, 2005.
14. *Loungnot D.J., Fouassier J.P.* // J. Polym. Sci. A, Polym. Chem. -1988. -**26**, № 4. -P. 1021.
15. *Liska R., Herzog D.* // Ibid. -2004. -**42**, № 3. -P. 752.
16. *Girma K.B., Lorenz V., Blaurock S., Edelmann F.T.* // Coordination Chem. Rev. -2005. -**249**. -P. 1283.
17. *Kazantsev O.A., Shirshin K.V.* // Polymer. -2004. -**45**, № 15. -P. 5021.
18. *George M.H., Ghosh A.* // J. Polym. Sci. A, Polym. Chem. -1978. -**16**, № 5. -P. 981.

Позиция редакции может не совпадать с точкой зрения авторов.
Авторы ответственны за содержание статей и сообщений.