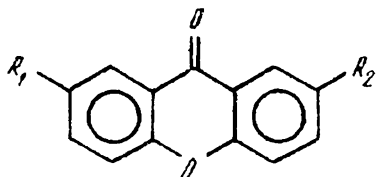


АЗИДИ КСАНТОНУ ЯК ФОТОІНІЦІАТОРИ
РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ

Досліджено фотоініціювання радикальної полімеризації метилметакрилату 2-азидоксантоном та 2,7-діазидоксантоном. Дилатометрично вивчено кінетику полімеризації ММА у розчині ДМФА та в масі у присутності досліджуваних азидів. Вискозиметрично визначено молекулярні маси одержаних зразків ПММА. Виявлено явище "темнової" полімеризації, що може відбуватись при кімнатній температурі після попереднього опромінення зразків.

Явище утворення бірадикалу нітрону внаслідок фотолізу або термолізу азидогрупи дало змогу широко застосовувати ароматичні та гетероароматичні азиди як агенти фотозшивки різноманітних полімерних систем [1]. Нещодавно було встановлено, що деякі азиди, зокрема азидогалкони, є ефективними ініціаторами фотозшивки ненасичених композитів. При цьому спостерігається їх синергічна дія в сумішах з промисловими фотозшивачами агентами [2]. Відомий також з літератури факт використання, наприклад, *n*-заміщених арилсульфонілазидів як фотоініціаторів радикальної полімеризації вінілових мономерів у розчинах [3].

Нами було досліджено фотоініціювання радикальної полімеризації вінілових мономерів (на прикладі метилметакрилату) новими гетероциклічними азидами — похідними ксантону, формули:



I: $R_1 = N_3$, $R_2 = H$ — 2-азидоксантон;
II: $R_1 = R_2 = N_3$ — 2,7-діазидоксантон.

Азиди на основі ксантону були обрані нами за об'єкти досліджень, оскільки вони містять два фотохімічно активних центри: карбонільну та азидогрупи. Відомо, що незаміщений ксантон є ефективним фотоініціатором процесу радикальної полімеризації та зшивки поліолефінів [4], чутливим до УФ-світла з довжинами хвиль 300—350 нм.

Азиди I, II синтезували нітруванням ксантону за методиками [5], наступним відновленням утворених відповідних нітропохідних до аміноксантонів та подальшою дією азиду натрію на солі діазонію одержаних аміноксантонів. Будову синтезованих азидів було доведено методом ПМР-спектроскопії. Так, для 2,7-діазидоксантону (ДМСО, ТМС) $\delta(H_1, H_8)$ — 7.79 м.д., д.; $\delta(H_3, H_6)$ — 7.62 м.д., д.д.; $\delta(H_4, H_5)$ — 7.78 м.д., д. Для 2-азидоксантону (ДМСО, ТМС) $\delta(H_8)$ — 8.2 м.д., д.д.; $\delta(H_6)$ — 7.92 м.д., т.; $\delta(H_3)$ — 7.46 м.д., д.; $\delta(H_4)$ — 7.6 м.д., д.; $\delta(H_1, H_5, H_7)$ — 7.6—7.85 м.д.

Процес фотоініційованої полімеризації метилметакрилату (ММА) проводили у розчині диметилформаміду при 30 °С у кварцовому дилатометрі в атмосфері аргону. Сталість температури підтримувалась термостатом із водяним охолодженням, "рубашка" якого виготовлена із скла марки пірекс ("Corning 774"). Зразки опромінювали повним спектром лампи ПРК-4. Було обрано ММА, оскільки він спектрально прозорий в області поглинання досліджуваних азидів, не заважає процесу їх розкладу та без ініціатора в умовах експерименту не полімеризується. Вихід полімеру та поточний процент конверсії визначали за калібрувальною прямою — процент конверсії мономера — контракція ($y = 12.72x$), яку одержано за гравіметричними даними (полімеризація ММА у присутності 5 % бензоїну).

Значення ступеня полімеризації одержаних зразків ПММА за даними вискозиметричних досліджень (толуол $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $K = 3.105 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0.5798$)

Зразок ПММА, одержаний у присутності	C , моль/л $\cdot 10^2$	$[\eta]$, г/дл	Pn
бензоїну	3.5	0.12	300
2-азидоксантону	0.62	0.48	3160
2,7-діазидоксантону	0.27	1.70	28200
2-азидоксантону (в масі)	0.093	0.45	2900

Молекулярні маси полімерів, що утворилися, визначали за даними вискозиметрії (таблиця).

На рис. 1 наведено кінетичні криві процесу фотоініційованої радикальної полімеризації MMA у присутності досліджуваних азидів, незаміщеного ксантону та бензоїну. З рисунку видно, що процес фотоініційованої полімеризації MMA у присутності бензоїну відбувається значно швидше, ніж у присутності незаміщеного ксантону, а його швидкість при використанні азидопохідних ксантону має проміжне значення. Введення двох азидогруп в молекулу ксантону призводить до збільшення швидкості процесу (значення приведеної швидкості при використанні 5 % 2-азидоксантону становить $2.5 \pm 0.3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, а у випадку 0.5 % 2,7-діазидоксантону — $1.5 \pm 0.3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$), кінцевого виходу полімеру та його молекулярної маси у порівнянні із моноазидоксантоном (табл. 1). Швидкість реакції ініціювання полімеризації MMA в експерименті з 1 % 2-азидоксантону, що розрахована за методом інгібування, становить $3 \cdot 10^{-7}$ моль/л \cdot с.

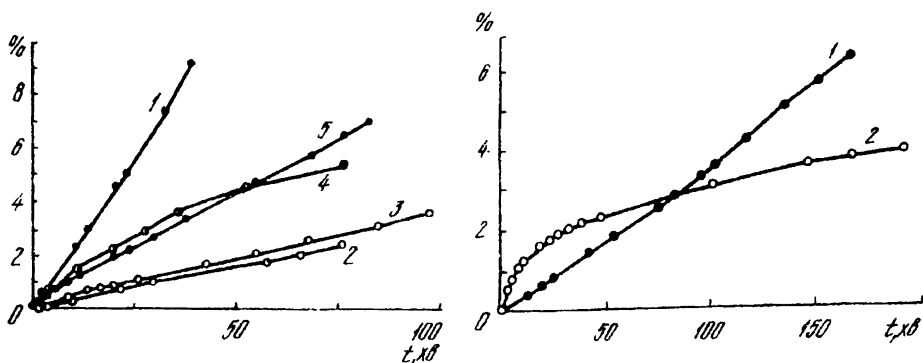


Рис. 1. Кінетичні криві процесу фотоініційованої радикальної полімеризації 15 %-го розчину MMA в ДМФА у присутності: 1 — 5 %-го бензоїну; 2 — 5 % ксантону; 3 — 1 % 2-азидоксантону; 4 — 5 % 2-азидоксантону; 5 — 0.5 % 2,7-діазидоксантону.

Рис. 2. Кінетичні криві процесу фотоініційованої радикальної полімеризації 15 %-го розчину MMA у присутності 1 % 2-азидоксантону: 1 — постійне опромінення; 2 — опромінення припинено в момент початку контракції.

Відомо, що для проходження процесу радикальної полімеризації необхідно, щоб концентрація вільних радикалів в системі не перевищувала 10^{-6} моль/л. Під час фотолізу азидів ксантону у розчині (який повністю закінчується приблизно через 20 хв) концентрація нітрен-радикалів значно перевищує максимальне допустиме значення. А час життя ароматичних бірадикалів нітренів у розчинах не перевищує 10^{-6} с, після чого вони повністю перетворюються у вторинні продукти фотолізу, для утворення яких опромінення не потрібне. Тобто теоретично через декілька десятків хвилин освітлення азидо-вмісної системи джерел радикалів вже не повинно існувати. Але, як видно, наприклад, з рис. 1, стаціонарний процес полімеризації спостерігається значно довше (більше за 100 хв), що може

бути пов'язане з паралельним проходженням фотовідновлення карбонільної групи ксантону. Крім того, розрахований порядок реакції полімеризації MMA за ініціатором для 2,7-діазидоксантону становить 0,3, що може вказувати на проходження декількох реакцій за участю молекул ініціатора, причому деякі з них можуть бути темновими. Значення швидкості полімеризації, розраховані на основі даних з полімеризації 15 %-го розчину MMA, наведено нижче.

Вміст 2,7-діазидоксантону, %	0.5	0.25	0.125
$V_p \cdot 10^{-5}$, моль/л·с	2.65	2.20	1.79

Нами було проведено серію експериментів із припиненням опромінення під час проходження процесу полімеризації. Як видно з рис. 2, при вимкненні джерела УФ-випромінення після моменту початку контракції процес полімеризації MMA у присутності 2-азидоксантону продовжується, причому його швидкість спочатку навіть вища, ніж в аналогічному експерименті з постійним освітленням, а потім процес дещо уповільнюється. Процес полімеризації продовжується у "темряві" більше двох годин, причому його швидкість весь час майже постійна (рис. 2, крива 2). Такий хід процесу полімеризації виключає можливість проходження згаданого вище фотовідновлення карбонільних груп ксантону як джерела радикалів. Якщо освітлення системи припинити при досягненні стаціонарності процесу (рис. 3), спостерігається спочатку деяке прискорення полімеризації, потім вона уповільнюється. Якщо відновити опромінення, коли темновий процес вже значно уповільнився, то швидкість полімеризації знову збільшується і процес знову деякий час відбувається стаціонарно.

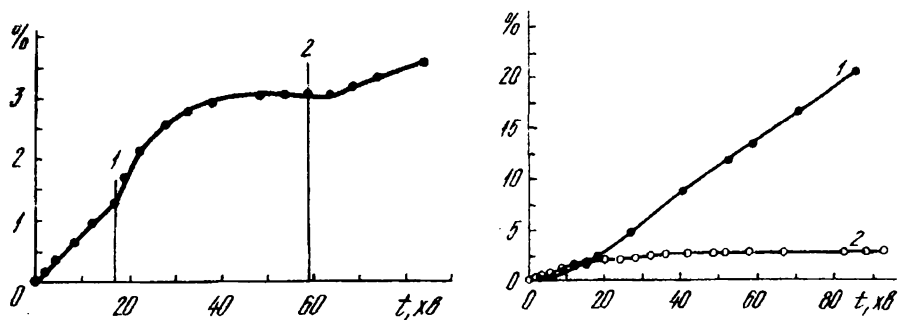


Рис. 3. Кінетична крива процесу фотоініційованої радикальної полімеризації 15 %-го розчину MMA у присутності 1 % 2-азидоксантону: 1 — момент припинення опромінення; 2 — момент відновлення опромінення.

Рис. 4. Кінетичні криві процесу фотоініційованої радикальної полімеризації 15 %-го розчину MMA у присутності 1 % бензоїну: 1 — постійне опромінення; 2 — опромінення припинено через 15 хв від початку контракції.

На відміну від азидоксантонів, у випадку використання бензоїну (рис. 4), після вимкнення УФ-лампи, темного процесу полімеризації не спостерігається.

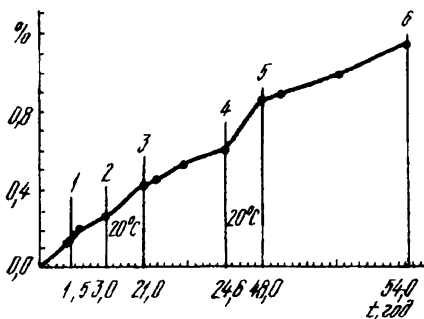
Таким чином, можна припустити, що у присутності азидоксантонів полімеризація при освітленні проходить за змішаним механізмом, а при припиненні опромінення (рис. 2) радикали утворюються за темновими реакціями і процес повинен підкорятися закономірностям термоініційованої полімеризації.

Для перевірки цього припущення за значеннями K_Σ в температурному діапазоні 22—42 °С було визначено енергію активації процесу "темнової" полімеризації. Її значення (~ 42 кДж/моль) більше, ніж для фотоініційованих процесів, але менше, ніж для термоініційованої радикальної полімеризації.

Тобто, можна припустити, що при опроміненні реакційної суміші продукти вторинних реакцій розкладу азидів утворюють, наприклад, радикальний комплекс з карбонільними групами молекул розчинника або мономера, або між собою [4], темновий розклад якого в часі є джерелом вільних радикалів.

Для виключення впливу розчинника було проведено полімеризацію ММА в масі. Виявилось (рис. 5), що полімеризація має місце, причому спостерігається довготривалий ефект "темнової" полімеризації (після попереднього опромінення зразку протягом 90 хв) та в результаті утворюється поліметилметакрилат. Як видно з рисунку, після припинення опромінення (1.5 год) також спочатку спостерігається прискорення процесу полімеризації. Після трьох годин спостережень за ходом процесу термостат було вимкнено на 18 год (при цьому в дилатометрі встановилася кімнатна температура), потім знов включено на 3.6 год ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$), вимкнено на 23.4 год ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) та знову включено на 6 год. Весь цей час (52.5 год) процес полімеризації проходить, але з різною швидкістю. При кімнатній температурі вона дуже мала, а при $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ значно вища. Тобто спостерігається значна температурна залежність розкладу комплексу.

Рис. 5. Кінетична крива процесу фотоініційованої радикальної полімеризації ММА в масі при $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ у присутності 1% 2-азидоксантону: 1 — момент припинення опромінення; проміжки 2—3 та 4—5 — зразок було залишено у темряві при кімнатній температурі (масштаб по осі абсцис менший); 1—2, 3—4, 5—6 — полімеризація без опромінення при $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.



В експериментах із ароматичними азидами, що не містили карбонільних груп (*п,п*-діазидодифеніл, *п,п*-діазидодифенілметан), полімеризація ММА в розчині ДМФА в обраних нами умовах не спостерігалась.

Отже, синтезовані нами азидопохідні ксантону можна використовувати як фотоініціатори радикальної гомополімеризації ММА, що дають полімер з досить високим значенням молекулярної маси, але невисоким виходом, причому процес можна проводити в темряві після попереднього опромінення зразка.

РЕЗЮМЕ. Исследовано фотоиницирование радикальной полимеризации метилметакрилата 2-азидоксантоном и 2,7-дiazидоксантоном. Дилатометрически изучена кинетика полимеризации ММА в растворе ДМФА и в массе в присутствии исследуемых азидов. Вискозиметрически определены молекулярные массы полученных образцов ПММА. Обнаружено явление "темновой" полимеризации, которая может происходить при комнатной температуре после предварительного облучения образцов.

SUMMARY. The possibility of initiation of methyl methacrylate radical polymerization with 2-azidoxanthone and 2,7-diazidoxanthone was shown. Kinetics of their radical polymerization in DMFA solution was studied by dilatometry. The polymerization degree is amounted to be near 3000. The phenomenon of "dark" polymerization at the room temperature after previous irradiation of sample was discovered.

1. Грищенко В. К., Маслюк А. Ф., Гудзера С. С. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. -К.: Наук. думка, 1985.
2. Brzozowski Z. K., Zadrozna J., Kowalczyk T., Syromyatnikov V. // Polymers and Polymer Composites. -1995. -3, № 6. -P. 421—426.
3. Takenoto V., Fujita R., Imoto M. // Makromolec. Chem. -1968. -112. -P. 116—121.
4. Качан А. А., Замотаев П. В. Фотохимическое модифицирование полиолефинов. -К.: Наук. думка, 1990.
5. Hamano Kijosi // Kogyo Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec. -1968. -71, № 3. -P. 463—464.