

ELENA NOVIKOVA^{*)}, ALEKSEI KOLENDO^{*)},
VLADIMIR SYROMYATNIKOV^{*)}, LARISA AVRAMENKO^{*)},
TOMASZ PROT^{**)}, KRZYSZTOF GOLEC^{**)}

Polimeryzacja metakrylanu metylu fotoinicjowana azydkami ksantonu oraz fluoranu

AZIDOXANTHONE AND AZIDOFUORANE-PHOTOINITIATED POLYMERIZATIONS OF METHYL METHACRYLATE

Summary — Novel organic azides were prepared, *viz.*, derivatives of xanthone and fluorane (formulas I and II), and their photolysis initiated by radiation ($\lambda = 365$ nm) was studied in ethanol and dimethylformamide (DMF) solutions in terms of IR and UV spectra (Scheme A, Figs. 1—4). A 15% methyl methacrylate (MMA) solution in DMF was photopolymerized in the presence of the azides, benzoin and xanthone, and also in the bulk (to eliminate solvent effects) at $30 \pm 1^\circ\text{C}$ in an argon atmosphere. The kinetics of the reaction was followed by dilatometry. The rate of polymerization of MMA photoinitiated with xanthone and fluorane azides was found to be higher than that run in the presence of xanthone and lower than that run in the presence of benzoin (Table 1, Fig. 5). Incorporation of a second azide group into the carbonyl photoinitiator (xanthone) resulted in higher reaction rates as compared with the rate observed in the presence of the monoazides. Discontinuation of irradiation was followed by the „dark” polymerization effect. The process was first accelerated and then decelerated. With xanthone or benzoin, no such effect was found to occur. The energy of activation of the „dark” polymerization with 2-azidoxanthone was estimated at 43 kJ/mol over 22–42°C. The durable effect of the „dark” polymerization and its temperature dependence were also observed in the bulk polymerization (Fig. 12). The aromatic azides containing no carbonyl group (*e.g.*, azidobenzene, *p,p'*-diazidobiphenyl, *p,p'*-diazidodiphenylmethane) failed to initiate photopolymerization under the present experimental conditions.

Key words: aromatic azides, photolysis, photoinitiators of polymerization, photopolymerization, methyl methacrylate, „dark” polymerization effect.

W Katedrze Chemii Związków Wielkocząsteczkowych Uniwersytetu Kijowskiego od wielu lat prowadzi się prace dotyczące m.in. syntezy, jak również spektroskopowej i fotochemicznej charakterystyki organicznych azydków oraz triazenów, w celu wykorzystania ich w bezsrebrowych procesach fotograficznych [1, 2], a także do zapisu informacji. Ze względu na swoją dużą światłoczułość obszarem naszych zainteresowań stały się aromatyczne i heteroaromatyczne azydki, które rozkładają się z dużymi wydajnościami kwantowymi pod wpływem działania promieniowania ultrafioletowego. W wyniku ich termolizy lub fotolizy wydzielają się cząsteczkowy azot oraz powstają nadzwyczaj reaktyw-

ne dirodniki nitrenu wchodzące w reakcje fotochemiczne, których przebieg zależy od struktury wyjściowego azydku oraz od warunków doświadczalnych. Dzięki reakcjom wtórnym nitrenów jest możliwe powstawanie różniących się budową wolnych rodników, potencjalnie zdolnych do inicjowania procesu polimeryzacji. Zatem, właściwości fotochemiczne azydków stwarzają możliwości szerokiego zastosowania tej grupy związków chemicznych.

W literaturze odnaleźć można wiele przykładów wykorzystania organicznych azydków w polimerowych kompozycjach służących do zapisu informacji. Na podstawie tych związków opracowano różnorodne fotorezysty o określonych właściwościach [3, 4] oraz kompozycje do form drukarskich [5]. Poza tym specyficzne właściwości grupy azydkowej, związane z jednej strony z wydzieleniem cząsteczkowego azotu, a z drugiej z powstaniem aktywnego nitrenu, można wykorzystać w

^{*)} Uniwersytet Kijowski im. Tarasa Szewczenki, Katedra Chemii Związków Wielkocząsteczkowych, ul. Vladimirska 60, 252033 Kijów (Ukraina).

^{**)} Politechnika Radomska, Zakład Chemii Polimerów, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom (Polska).

rozmaitych sposobach zapisu informacji — fotodeformacyjnym, wezikularnym, fotopolimeryzacyjnym bądź też luminescencyjnym.

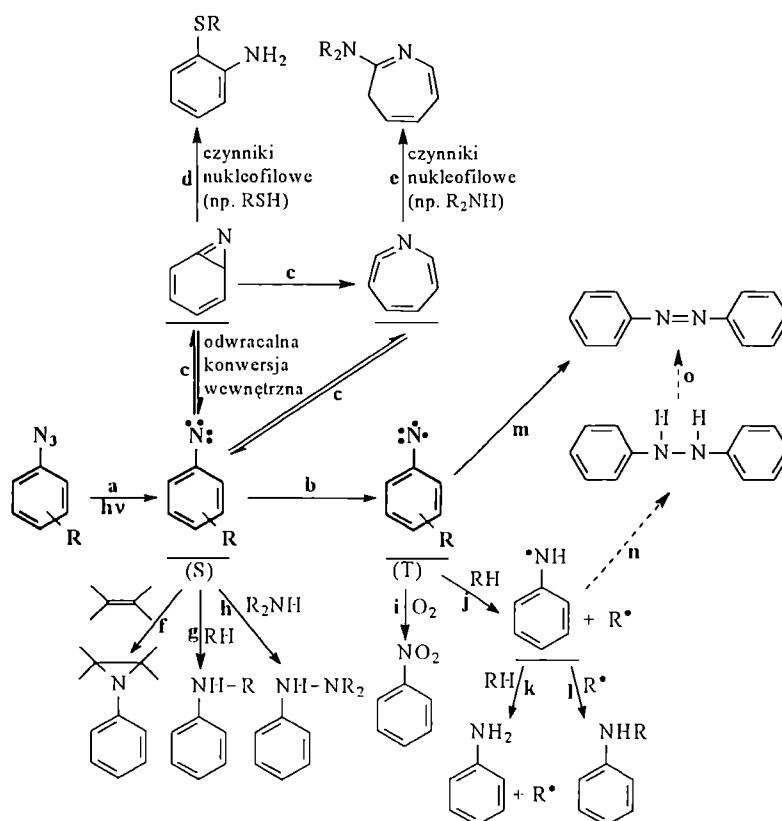
Znane jest również zastosowanie azydków jako związków fotosieciujących w wybranych układach polimerycznych [4, 6, 7], a także jako substancji spieniających [8], wulkanizatorów gumy, modyfikatorów powierzchni wyrobów z tworzyw sztucznych [9, 10] oraz dodatków do polimerów. Niektóre z nich, dzięki swojej aktywności biologicznej, znalazły zastosowanie w biochemii [11] oraz farmakologii. Stwierdzono także, że azydochalkony są efektywnymi inicjatorami i koinicjatorami w procesach fotoutwardzania kompozytów na podstawie żywic allilowych (występuje efekt synergetyczny w mieszaninach z fotoinicjatorami przemysłowymi) [6].

Z badań literaturowych wynika natomiast, że niewiele prac dotyczy wykorzystania organicznych azydków jako fotoinicjatorów polimeryzacji rodnikowej monomerów winylowych. Odnaleźć można jedynie nieliczne przykłady tego rodzaju zastosowań azydków benzenosulfonilu [12], toluilosulfonilu [13] oraz *p*-podstawionych arylosulfoniloazydków [14, 15]. Skłoniło to nas do poszukiwań nowych klas aromatycznych azydków oraz ich badań pod kątem właściwości fotoinicjujących. Ze względu na powszechnie znaną światłoczułość ketonów aromatycznych założyliśmy, że wprowadzenie do cząsteczki inicjatora karbonylowego grupy azydko-

wej jako drugiego centrum fotoaktywności spowoduje uzyskanie bardzo ciekawego materiału badawczego. W związku z tym interesujące staje się określenie wzajemnego oddziaływania obu grup oraz ich wpływu na właściwości fotochemiczne i mechanizm fotorozpadu.

Jak wspomniano, azydki organiczne są bardzo reaktywne, a w wyniku ich fotolizy lub termolizy powstają liczne produkty mogące inicjować różnego rodzaju procesy [16]. Schemat A ilustruje przebieg fotochemicznych reakcji azydków aromatycznych.

Podczas naświetlania azydków promieniowaniem ultrafioletowym powstaje nitren w stanie singletowym (reakcja a), który może ulegać reakcjom odwracalnym (c), a także reakcjom przyłączenia (tylko w przypadku nitrenów o dużej elektrofilowości) do alkenów (f), związków aromatycznych (g) oraz amin (h). Dalsze reakcje (d) i (e) zależą od struktury azydku, właściwości czynnika nukleofilowego oraz rozpuszczalnika. Stan singletowy nitrenu jest stabilizowany przez rozpuszczalnik, reagenty lub związki z wolnymi parami elektronowymi. Możliwe jest również przejście międzysystemowe nitrenu ze stanu singletowego do trypletowego (b), w którym zachodzą reakcje rodnikowe prowadzące do otrzymania amin (k oraz l). Dimeryzacja nitrenów w obecności elektrodonorowych podstawników może z dużą wydajnością prowadzić do powstania związków azowych (m). Tworzenie się rodników podczas fotolizy azydków organicznych tłumaczy ich znaczną reaktywność.



Schemat A. Przebieg fotochemicznych reakcji azydków aromatycznych (objaśnienia w tekście)

Scheme A. The course of photochemical reactions of aromatic azides (explanations in main text)

Celem naszej obecnej pracy było zbadanie właściwości fotochemicznych nowych klas heteroaromatycznych azydków na podstawie ksantonu oraz fluoranu [wzory (I) i (II)], ze szczególnym uwzględnieniem możliwości wykorzystania tych związków jako fotoinicjatorów polimeryzacji monomerów winylowych. Próbowaliśmy znaleźć odpowiedź na pytanie, jaki będzie sumaryczny wpływ dwóch obecnych w cząsteczce inicjatora centrów fotoaktywności na jego właściwości inicjujące.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Surowce

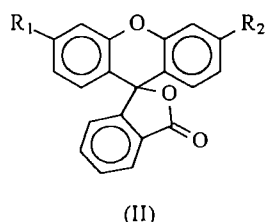
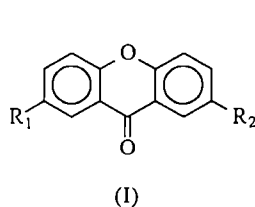
W badaniach wykorzystano następujące związki:

- ksanton (9-ksantenon) cz. (Fluka);
- *m*-aminofenol cz. (Reachim), krystalizowany z toluenu;
- bezwodnik ftalowy cz. (Reachim), oczyszczany w wyniku destylacji;
- azotyn sodu, NaNO₂ cz.d.a. (Merck), stosowany bez dodatkowego oczyszczania;
- azydek sodu, NaN₃ 99-proc. (Aldrich);
- metakrylan metylu (MMA), przemysłowo 5-proc. roztworem Na₂CO₃ oraz wodą, odwadniano za pomocą Na₂SO₄ i destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem;
- alkohol etylowy cz.d.a. (POCh, Gliwice);
- dimetyloformamid (DMF) (Reachim) używany jako rozpuszczalnik — odwadniano go przy użyciu CaO i destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem.

Synteza fotoinicjatorów

Syntezę azydków prowadzono zgodnie z powszechnie znaną i opisaną w literaturze metodyką [16] opartą na reakcji diazowania odpowiednich amin i następnym działaniu na powstałe sole diazoniowe wodnym roztworem azydku sodu. 2-Aminoksanton oraz 2,7-diaminoksanton otrzymano w wyniku nitrowania ksantonu i redukcji utworzonych nitropochodnych chlorkiem cyny(II). 3,6-Diaminofluoran (rodaminę) oraz 3-amino-6-hydroksyfluoran (rodol) uzyskano na drodze prowadzonej w wysokiej temperaturze kondensacji *m*-aminofenolu z bezwodnikiem ftalowym [17, 18].

Strukturę otrzymanych azydków o wzorach (I) i (II) potwierdzono za pomocą analizy elementarnej oraz spektroskopii IR, NMR i UV [19].



gdz: R₁ = H, R₂ = N₃ — 2-azydoksanton (2-azydo-9H-9-ksantenon); R₁ = R₂ = N₃ — 2,7-diazydoksanton (2,7-diazydo-9H-9-ksantenon)

gdz: R₁ = R₂ = N₃ — 3,6-diazydofluoran (3',6'-diazydo-spiro-[izobenzofuran-1(3H),9'-ksanten]-3-on); R₁ = N₃, R₂ = OH — 3-azydo-6-hydroksyfluoran (3'-azydo-6'-hydroksy-spiro-[izobenzofuran-1(3H),9'-ksanten]-3-on); R₁ = N₃, R₂ = NH₂ — 3-azydo-6-aminofluoran (3'-azydo-6'-amino-spiro-[izobenzofuran-1(3H),9'-ksanten]-3-on)

Metodyka badań

Fotolizę badanych azydków w postaci roztworów w etanolu lub w DMF [o stężeniu (0,5—2,5) · 10⁻⁴ mol/dm³] prowadzono naświetlając je wysokociśnieniową lampą rtęciową typu DRSZA-1000 z filtrem monochromatycznym szklanym typu UV-1 (emisja promieniowania o długości fali λ = 365 nm bliskiej maksimum absorpcji otrzymanych azydków). Rejestrowano zmiany absorpcji badanych związków w zależności od czasu naświetlania.

Kinetykę reakcji fotopolimeryzacji śledzono metodą dylatometryczną. Polimeryzację metakrylanu metylu w roztworze DMF (stężenie monomeru 15%) w obecności azydków prowadzono w atmosferze argonu. Mieszaninę reakcyjną umieszczoną w dylatometrze kwarcowym termostatowano w ciągu 30 minut w temp. 30±0,1°C, a następnie naświetlano. Źródło promieniowania stanowiła średniociśnieniowa lampa rtęciowa typu PRK-4 (emisja promieniowania w pełnym zakresie). Kontrakcję objętości badanych układów rejestrowano za pomocą katetometru KM-8 i przeliczano na bezwzględną wartość konwersji [20, 21]. Uzyskiwano zależności konwersji α monomeru od czasu *t* prowadzenia doświadczenia: α = *f*(*t*). Wartości szybkości polimeryzacji R_p wyznaczano jako tangens kąta nachylenia prostych obrazujących tę zależność.

Na podstawie pomiarów wykonanych z zastosowaniem różnych stężeń inicjatora [I], z zależności log R_p od log [I], wyznaczano rząd reakcji *n* względem inicjatora, a następnie sumaryczne stałe szybkości polimeryzacji k_Σ z równania:

$$R_p = k_{\Sigma} \cdot [M] \cdot [I]^n \quad (1)$$

gdzie: [M] — stężenie monomeru.

Energję aktywacji procesu liczone metodą graficzną z zależności log k_Σ od log 1/*T* na podstawie wyników otrzymanych w różnej temperaturze polimeryzacji.

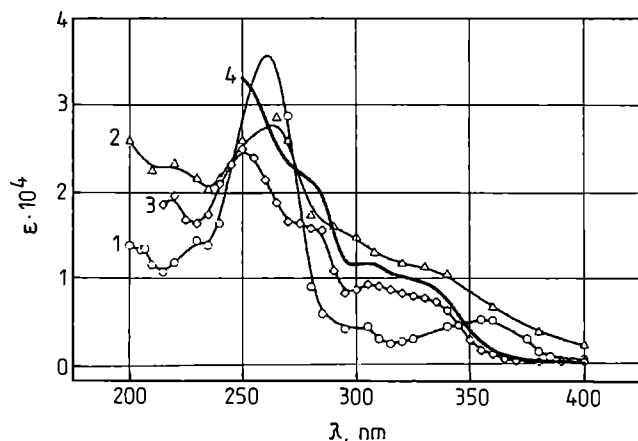
Stopień polimeryzacji próbek poli(metakrylanu metylu) określano metodą wiskozymetryczną (toluen, temp. 30°C), stosując w obliczeniach następujące wartości: K = 3,105 · 10⁻⁴, a = 0,5798 [19].

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Fotoliza 2-azydoksantonu

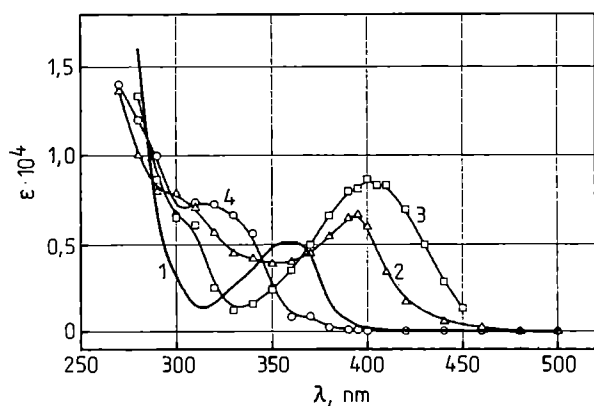
W celu doboru odpowiedniego rozpuszczalnika do badań kinetyki polimeryzacji fotoinicjowanej azydkami przeprowadzono fotolizę 2-azydoksantonu (I) w etano-

lu oraz w DMF. Rysunki 1 i 2 przedstawiają widma absorpcyjne produktów fotolizy (I) w tych rozpuszczalnikach, a rys. 3 i 4 — zmiany w widmach absorpcji w zależności od czasu naświetlania próbek.



Rys. 1. Widma absorpcyjne w alkoholu etylowym: 1 — 2-azydoksanton, 2 — mieszanina związków powstałych podczas fotolizy 2-azydoksantonu, 3 — 2-nitroksanton, 4 — jeden ze związków wydzielonych z mieszaniny produktów fotolizy 2-azydoksantonu

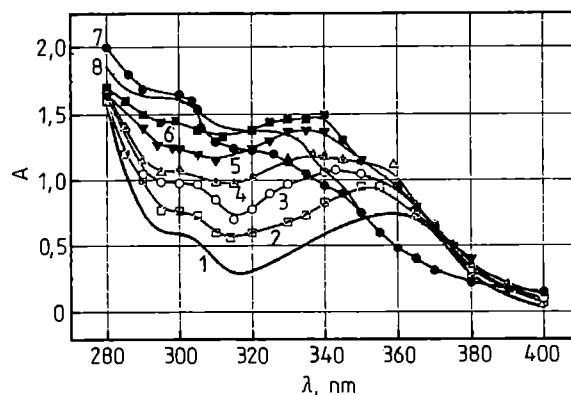
Fig. 1. Absorption spectra in ethanol: 1 — 2-azidoxanthone, 2 — mixture of 2-azidoxanthone photolysis products, 3 — 2-nitroxanthone, 4 — compound isolated from 2-azidoxanthone photolysis mixture



Rys. 2. Widma absorpcyjne w DMF: 1 — 2-azydoksanton, 2 — produkt fotolizy 2-azydoksantonu po naświetlaniu w ciągu 285 min, 3 — 2-aminoksanton, 4 — 2-nitroksanton

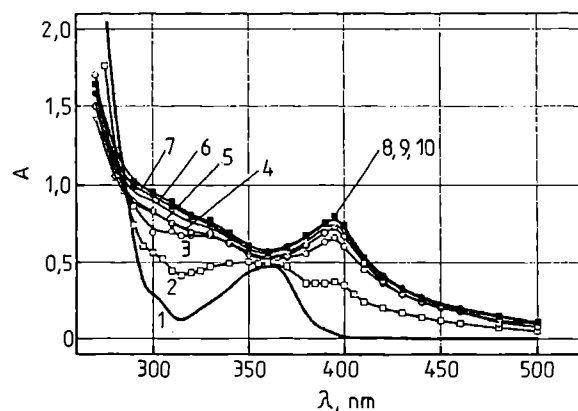
Fig. 2. Absorption spectra in DMF: 1 — 2-azidoxanthone, 2 — 2-azidoxanthone photolysis product irradiated for 285 min, 3 — 2-aminoxanthone, 4 — 2-nitroxanthone

Podczas fotolizy 2-azydoksantonu w roztworze alkoholowym (rys. 3) zachodzą znaczne zmiany w widmie absorpcyjnym. W warunkach krótkich czasów naświetlania absorpcja wzrasta i przesuwana jest w stronę krótkofalową. Pojawia się punkt izoabsorpcyjny odpowiadający długości fali $\lambda = 370$ nm, który następnie zanika



Rys. 3. Zmiany widm absorpcyjnych produktu fotolizy 2-azydoksantonu podczas naświetlania w alkoholu etylowym; czas naświetlania: 1 — 0, 2 — 20 s, 3 — 30 s, 4 — 40 s, 5 — 60 s, 6 — 90 s, 7 — 290 s, 8 — 3600 s

Fig. 3. Absorption spectra of 2-azidoxanthone photolysis product irradiated ($\lambda = 365$ nm) in ethanol for: 1 — 0 (initial solution), 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40, 5 — 60, 6 — 90, 7 — 290, 8 — 3600 sec



Rys. 4. Zmiany widm absorpcyjnych produktu fotolizy 2-azydoksantonu podczas naświetlania w DMF; czas naświetlania: 1 — 0, 2 — 20 s, 3 — 80 s, 4 — 160 s, 5 — 300 s, 6 — 350 s, 7 — 420 s, 8 — 540 s, 9 — 840 s, 10 — 30 min po wyłączeniu naświetlania

Fig. 4. Absorption spectra of 2-azidoxanthone photolysis product irradiated ($\lambda = 365$ nm) in DMF for: 1 — 0 (initial solution), 2 — 20, 3 — 80, 4 — 160, 5 — 300, 6 — 350, 7 — 420, 8 — 540, 9 — 840 sec, 10 — 30 min after discontinuation of irradiation

podczas dalszego napromieniowania, a pojawiają się dwa nowe takie punkty przy $\lambda = 305$ nm oraz $\lambda = 325$ nm. Zmiany te mogą świadczyć o tym, że podczas fotolizy zachodzą złożone przemiany fotochemiczne 2-azydoksantonu (pierwotne oraz wtórne) z utworzeniem wielu przejściowych niestabilnych produktów. Jeden z wydzielonych chromatograficznie produktów fotolizy stanowi 2-nitroksantonen (rys. 1, krzywa 4).

Podczas fotolizy tego samego azydoku w roztworze w DMF (rys. 4) istotne zmiany widma występują w ciągu pierwszych ok. 10 minut. Dłuższe naświetlanie nie wy-

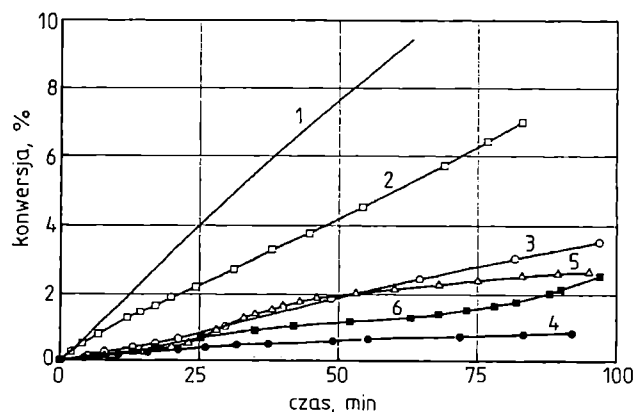
wiera już wpływu na absorpcję, co sugeruje utworzenie produktu, który nie jest wrażliwy na dalsze napromieniowanie.

Skład produktów fotolizy 2-azydoksantonu badano też metodą GC-MS [22]. Fotolizat alkoholowy zawierał 2-nitroksanton (22%), 2-aminoksanton (11%), ksanton (6%) oraz związki chemiczne o strukturze azyrydynowej, co wskazywałoby na reakcje nitrenu w stanie singletowym. Ponadto, brak w tych produktach związków azowych wyklucza przemiany nitrenu z udziałem stanu trypletowego. Produktami fotolizy w roztworze DMF były: ksanton (42%), 2-aminoksanton (18%) oraz 2-nitroksanton (1,5%). W obu rozpuszczalnikach nie zaobserwowano obecności fotochemicznych przemian grupy karbonylowej pierścienia ksantonowego. Przedstawiona analiza uzyskanych dotychczas wyników skłoniła nas do zastosowania w dalszych doświadczeniach DMF jako rozpuszczalnika wywierającego niewielki wpływ na rozkład azydków.

Polimeryzacja

Do badań modelowych kinetyki polimeryzacji za monomer obraliśmy metakrylan metylu ze względu na jego duże powinowactwo do rodników, spektralną obojętność w obszarach absorpcji badanych związków oraz fakt, że bez dodatku inicjatorów nie ulega on fotopolimeryzacji w warunkach prowadzenia doświadczeń [19].

Rysunek 5 przedstawia krzywe kinetyczne polimeryzacji 15-proc. roztworu MMA w DMF w obecności zsyntetyzowanych azydków (0,5% mas. w przeliczeniu na MMA), benzoiny (0,5%) oraz ksantonu (1%). Szybkość polimeryzacji jest najmniejsza w przypadku inicjo-

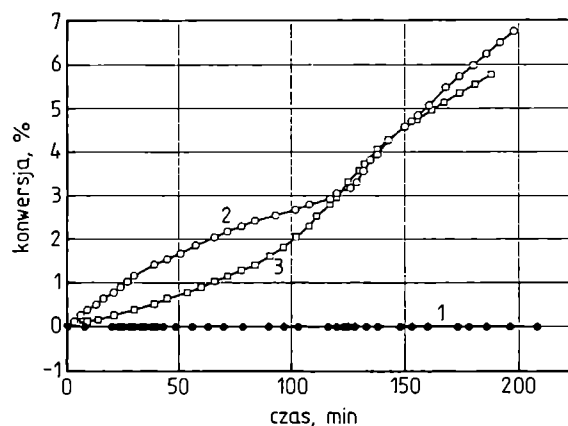


Rys. 5. Polimeryzacja 15-proc. roztworu MMA w DMF w obecności następujących fotoinicjatorów (ilości w % mas. w przeliczeniu na MMA): 1 — 0,5% benzoiny, 2 — 0,5% 2,7-diazydoksantonu, 3 — 0,5% 2-azydoksantonu, 4 — 1% ksantonu, 5 — 0,5% 3-azydo-6-hydroksyfluoranu, 6 — 0,5% 3,6-diazydofluoranu

Fig. 5. Polymerization of 15% MMA in DMF in the presence of: 1 — 0.5% of benzoin, 2 — 0.5% of 2,7-diazidoxanthone, 3 — 0.5% of 2-azidoxanthone, 4 — 1% of xanthone, 5 — 0.5% of 3-azido-6-hydroxyfluorane, 6 — 0.5% of 3,6-diazidofluorane

wania ksantonem i wzrasta w obecności azydków fluoranu, a jeszcze bardziej w przypadku azydoksantonów. Wprowadzenie dwóch grup azydkowych do cząsteczki ksantonu powoduje wzrost efektywności otrzymanego fotoinicjatora. Wszystkie badane związki wykazały jednak gorsze właściwości fotoinicjujące od benzoiny, będącej punktem odniesienia w naszych rozważaniach.

Interesujące jest, że w obecności 3-azydo-6-aminofluoranu polimeryzacja MMA w ogóle nie zachodzi (rys. 6, krzywa 1), a w jego mieszaninie z 3-azydo-6-hydroksy-



Rys. 6. Polimeryzacja 15-proc. roztworu MMA w DMF w obecności: 1 — 1% 3-azydo-6-aminofluoranu, 2 — 1% 3-azydo-6-hydroksyfluoranu, 3 — 1% 3-azydo-6-hydroksyfluoranu + 0,25% 3-azydo-6-aminofluoranu (ilości w % mas. w przeliczeniu na MMA).

Fig. 6. Polymerization of 15% MMA in DMF in the presence of: 1 — 1% of 3-azido-6-aminofluorane, 2 — 1% of 3-azido-6-hydroxyfluorane, 3 — 1% of 3-azido-6-hydroxyfluorane + 0.25% of 3-azido-6-aminofluorane (MMA weight basis)

fluoranem (rys. 6, krzywa 3) występuje efekt inhibicji i spowolnienia reakcji fotopolimeryzacji MMA. Efektu fotoinicjującego nie zaobserwowaliśmy podczas naświetlania w ciągu 3 h układu zawierającego oba te związki w stosunku molowym 1:1.

Tabela 1 zawiera wartości stopni polimeryzacji otrzymanych próbek PMMA, obliczone na podstawie badań

T a b e l a 1. Wartości stopnia polimeryzacji (P_n) próbek PMMA otrzymanych w wyniku fotopolimeryzacji MMA w obecności badanych azydków

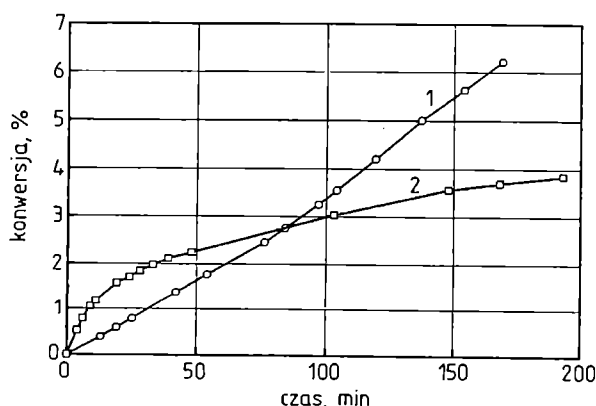
T a b l e 1. Polymerization degrees (P_n) of PMMA produced in the presence of the azides

Inicjator	$[I] \cdot 10^2$ mol/dm ³	$[\eta]$	P_n
Benzoina	0,70	0,12	300
2-Azydoksanton	0,62	0,26	1000
2,7-Diazydoksanton	0,26	0,15	400
2-Azydoksanton (w masie)	0,095	0,40	2300
3,6-Diazydofluoran	0,19	0,24	1000

wiskozymetrycznych. W przypadku polimeryzacji fotoinicjowanej omawianymi azydkami uzyskuje się produkty o wyraźnie większym ciężarze cząsteczkowym niż pod wpływem benzoiny.

Wiadomo, że aby zaszła polimeryzacja rodnikowa stężenie wolnych rodników w układzie nie może przekraczać 10^{-8} mol/dm³. Podczas fotolizy azydków ksantonu w rozpuszczalniku stężenie rodników nitrenowych znacznie jednak przewyższa dopuszczalne wartości, ponieważ rozkład grupy azydowej zachodzi z dużą szybkością, zwłaszcza w ciągu pierwszych minut naświetlania. Z drugiej zaś strony czas życia dirodników nitrenów w roztworze nie przekracza 10^{-6} s [16], ponieważ bardzo szybko tworzą one wtórne produkty fotolizy. Mało jest więc prawdopodobne, aby polimeryzacja MMA była inicjowana bezpośrednio dirodnikami nitrenu; inicjatorami procesu są raczej pośrednie produkty fotochemicznych reakcji grupy azydowej. Brak w produktach fotolizy związków świadczących o reakcjach grupy karbonylowej pierścienia ksantonowego świadczy o tym, że we wzbudzonej cząsteczce 2-azydoksantonu cała energia zaabsorbowanego światła zostaje wykorzystana do fotochemicznych przemian grupy azydowej. Rozważania te prowadzą do wniosku, że po upływie pewnego czasu naświetlania polimeryzacja jest związana nie tylko z fotolizą samej grupy azydowej, ale również z jej reakcjami wtórnymi.

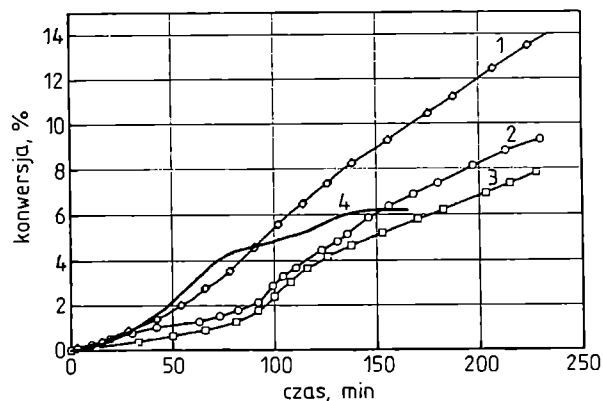
Dlatego przeprowadziliśmy też doświadczenia polegające na obserwacji zmian wywołanych przerwaniem naświetlania zarówno w chwili rozpoczęcia polimeryzacji, jak i podczas jej trwania. W obecności 2-azydoksantonu, po wyłączeniu źródła promieniowania UV w chwili rozpoczęcia polimeryzacji, gdy układ znajduje się w stanie stacjonarnym proces zachodzi dalej (rys. 7, krzywa 2). W początkowym stadium przebiega nawet trzy razy szybciej niż pod wpływem naświetlania ciągłego (rys. 7, krzywa 1) — wartości R_p w warunkach



Rys. 7. Polimeryzacja 15-proc. roztworu MMA w DMF w obecności 1% 2-azydoksantonu: 1 — naświetlanie ciągłe, 2 — po przerwaniu naświetlania w chwili rozpoczęcia procesu polimeryzacji

Fig. 7. Polymerization of 15% MMA in DMF in the presence of 1% of 2-azidoxanthone: 1 — continuous irradiation, 2 — irradiation discontinued at onset of polymerization

naświetlania oraz bez niego wynoszą, odpowiednio, $0,8 \cdot 10^{-5}$ mol · dm⁻³ · s⁻¹ i $2,4 \cdot 10^{-5}$ mol · dm⁻³ · s⁻¹. Po ok. 18 minutach szybkość polimeryzacji zmniejsza się i utrzymuje na tym poziomie przez ponad 3 h. Podobne wyniki otrzymaliśmy także w przypadku 3,6-diazydofluoranu po wyłączeniu lampy UV w 45. minucie, gdy układ znajdował się w stanie stacjonarnym (rys. 8, krzywa 4).



Rys. 8. Polimeryzacja 15-proc. roztworu MMA w DMF w obecności 3,6-diazydofluoranu użytego w następujących ilościach (% mas. w przeliczeniu na MMA): 1 — 1%, 2 — 0,5%, 3 — 0,25%, 4 — 1%, naświetlanie przerwano po 45 minutach procesu

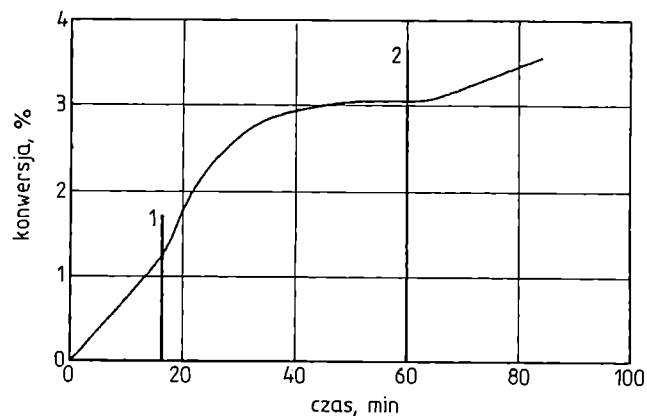
Fig. 8. Polymerization of 15% MMA in DMF in the presence of 3,6-diazidofluorane used in the following percentages (MMA weight basis): 1 — 1%, 2 — 0.5%, 3 — 0.25%, 4 — 1%; irradiation discontinued in 45 min

Omawiany efekt wzrostu szybkości reakcji można zaobserwować również po przerwaniu naświetlania w dowolnej chwili prowadzenia doświadczenia. Bardzo interesujący jest fakt, że ponowne włączenie lampy UV, gdy proces „ciemnej” polimeryzacji ulega już spowolnieniu, prowadzi do ponownego wzrostu szybkości reakcji, a dalszy jej przebieg odpowiada stanowi stacjonarnemu (rys. 9).

Natomiast w obecności benzoiny efekt post-polimeryzacji MMA nie występuje. Po wyłączeniu źródła promieniowania nadfioletowego konwersja, praktycznie biorąc, nie zwiększa się (rys. 10, krzywa 2).

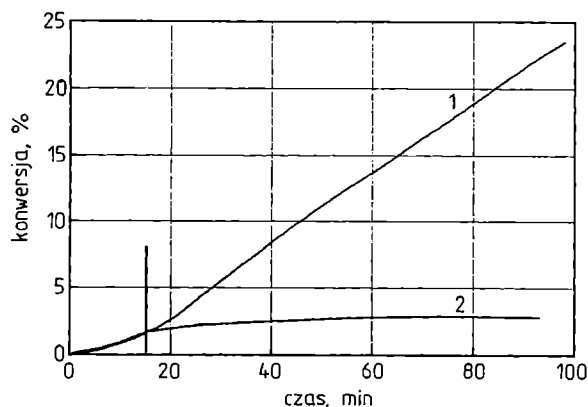
Zaobserwowany efekt „ciemnej” polimeryzacji w odniesieniu do omawianej grupy inicjatorów azydkowych i jednocześnie stwierdzony przez nas jego brak w przypadku ksantonu wyklucza możliwość fotochemicznych reakcji grup karbonylowych prowadzących do powstania rodników inicjujących na etapie „ciemnym”.

Można przypuszczać, że w obecności badanych azydków tworzenie rodników inicjujących w warunkach naświetlania odbywa się według mechanizmu mieszanego (termicznego i fotochemicznego), natomiast po wyłączeniu źródła promieniowania rodniki powstają tylko w reakcjach „ciemnych”, a proces powinien podporządkowywać się regułom mechanizmu inicjowania termiczne-



Rys. 9. Polimeryzacja 15-proc. roztworu MMA w DMF w obecności 1% mas. 2-azydoksantonu: 1 — przerwanie naświetlania, 2 — ponowne włączenie naświetlania

Fig. 9. Polymerization of 15% MMA in DMF in the presence of 1 wt. % of 2-azidoxanthone at the moment of: 1 — discontinuation of irradiation, 2 — restart if irradiation



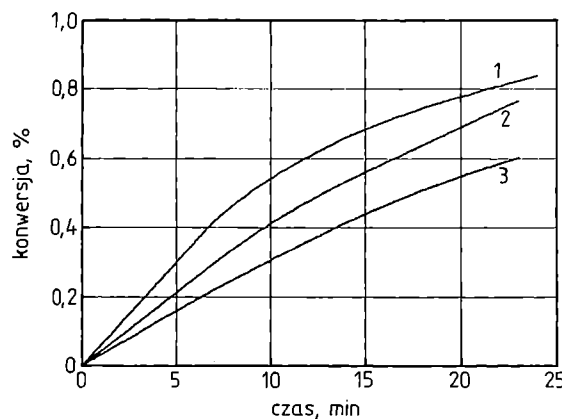
Rys. 10. Polimeryzacja 15-proc. roztworu MMA w DMF w obecności 5% mas. benzoiny: 1 — naświetlanie ciągłe, 2 — przerwanie naświetlania po 15 minutach od początku procesu polimeryzacji

Fig. 10. Polymerization of 15% MMA in DMF in the presence of 5 wt. % of benzoin: 1 — continuous irradiation, 2 — irradiation discontinued in 15 min reckoned from onset of polymerization

go. Dla potwierdzenia tej hipotezy obliczyliśmy energię aktywacji „ciemnej” polimeryzacji w zakresie temperatury 22–42°C (w obszarze znacznie niższej temperatury proces ten nie zachodzi w ogóle, a w wysokiej temperaturze istnieje ryzyko rozkładu termicznego grupy azydkowej). Energia ta wynosi 43 kJ/mol i jest większa niż w procesach fotoinicjowanych (16,7–29,3 kJ/mol), ale mniejsza niż w polimeryzacji rodnikowej inicjowanej termicznie [20]; natomiast wartość E_a wyznaczona podczas naświetlania ciągłego wynosiła 35 kJ/mol. Można przypuszczać, że pod wpływem włączonego źródła promieniowania produkty wtórnych reakcji rozkładu azydków tworzą, na przykład, rodnikowe kompleksy między sobą albo z grupami karbonyłowymi cząsteczek DMF lub MMA bądź też z grupami karbonyłowymi

obecnymi w cząsteczce samego inicjatora azydkowego. Rozpad tych kompleksów, mogący, teoretycznie biorąc, zachodzić w dowolnej chwili prowadzenia doświadczenia, tłumaczyłby powstanie rodników inicjujących polimeryzację na etapie „ciemnym”. Niewykluczone, że tworzące się podczas naświetlania rodniki są wysoce światłoczułe i ulegają dalszej fotolizie, dlatego też naświetlanie powoduje dwa przeciwstawne efekty: inicjujący — tworzenie się rodników oraz opóźniający — rozkład rodników.

Rysunek 11 przedstawia wpływ temperatury na przebieg krzywych kinetycznych „ciemnej” polimeryzacji MMA wobec 2-azydoksantonu po przerwaniu naświetlania w chwili rozpoczęcia kontrakcji.

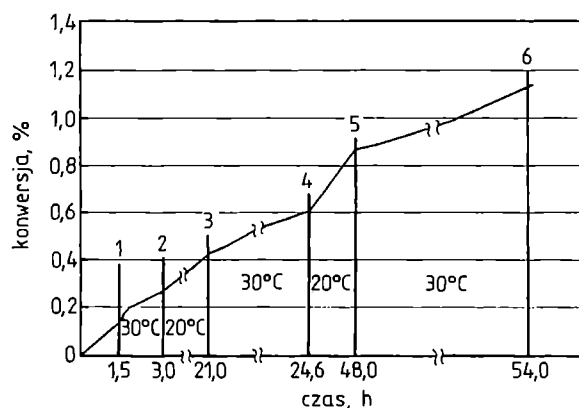


Rys. 11. Wpływ temperatury na przebieg krzywych kinetycznych polimeryzacji 15-proc. roztworu MMA w DMF w obecności 1% mas. 2-azydoksantonu po przerwaniu naświetlania w chwili rozpoczęcia kontrakcji objętości; temperatura: 1 — 42°C, 2 — 38°C, 3 — 33°C

Fig. 11. The kinetic curves for polymerization of 15% MMA in DMF in the presence of 2 wt. % of 2-azidoxanthone after discontinuation of irradiation in relation to temperature: 1 — 42°C, 2 — 38°C, 3 — 33°C

Aby wyeliminować wpływ rozpuszczalnika zbadaliśmy proces fotopolimeryzacji MMA w masie (rys. 12). Mieszaninę polimeryzacyjną naświetlano wstępnie w ciągu 90 min w temp. 30°C. Po wyłączeniu źródła promieniowania śledzono przebieg etapu „ciemnego” przez 52,5 h w temperaturze, na przemian, 30°C oraz 20°C. Na samym początku procesu bez naświetlania zaobserwowaliśmy znaczny wzrost szybkości reakcji, a następnie polimeryzacja przebiegała z różną szybkością zależną od temperatury (większe wartości R_p w temp. 30°C). Wartości sumarycznych stałych szybkości reakcji wyznaczone w odniesieniu do poszczególnych etapów reakcji wynosiły: $k_{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $k_{1,2} = 6,4 \cdot 10^{-5}$, $k_{2,3} = 1,4 \cdot 10^{-6}$, $k_{3,4} = 1,2 \cdot 10^{-5}$, $k_{4,5} = 1,2 \cdot 10^{-6}$, $k_{5,6} = 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Wyniki te mogą wskazywać na zależność szybkości rozkładu kompleksu utworzonego na etapie „ciemnym” od temperatury.

Prowadziliśmy także badania azydków aromatycznych niezawierających grup karbonylowych (np. azy-



Rys. 12. Polimeryzacja MMA w masie w obecności 1% mas. 2-azydoksantonu: 0—1 — naświetlanie w temp. 30°C; 1 — chwila przerwania naświetlania; 1—2, 2—3, 3—4, 4—5, 5—6 — etapy „ciemne” przebiegające kolejno przemiennie w temp. 30°C i 20°C

Fig. 12. Bulk polymerization of MMA in the presence of 1 wt. % of 2-azidoxanthone: 0—1 — irradiation at 30°C, 2 — moment of discontinuation of irradiation; 1—2, 3—4, 5—6 — no irradiation, 30°C, 2—3, 4—5 — sample kept in darkness at 20°C

dobenzenu, *p,p'*-diazydobifenylnu, *p,p'*-diazydodifenylometanu) [23]. Związki te nie inicjowały fotopolimeryzacji w naszych warunkach doświadczalnych. Potwierdziło to tezę, że podstawnik elektronoakceptorowy wywiera istotny wpływ na właściwości fotoinicjujące badanej grupy związków.

PODSUMOWANIE

— Zsyntetyzowano nowe heteroaromatyczne azydki na podstawie ksantonu i fluoranu oraz zbadano ich właściwości fotochemiczne.

— Wykazano możliwość zastosowania otrzymanych związków jako fotoinicjatorów polimeryzacji metakrylanu metylu w roztworze oraz w masie.

— Stwierdzono występowanie długotrwałego efektu „ciemnej” polimeryzacji metakrylanu metylu w obecności badanych azydków zarówno w roztworze, jak i w masie, po uprzednim naświetleniu próbki.

— Właściwości fotoinicjujące badanej grupy azydków są ściśle powiązane z ich budową chemiczną.

— Wprowadzenie grupy azydkowej do cząsteczki fotoinicjatora karbonylowego powoduje zmianę mechanizmu powstawania rodników inicjujących. W wyniku wzbudzenia cząsteczki inicjatora zachodzi fotoliza grupy azydkowej prowadząca do utworzenia produktów rodnikowych zdolnych do zainicjowania polimeryzacji; nie następuje natomiast oderwanie atomu wodoru od cząsteczki donora przez grupę karbonylową.

— Produkty wtórnych reakcji rozkładu azydków tworzą prawdopodobnie rodnikowe kompleksy z grupami karbonyłowymi, będące źródłem rodników podczas „ciemnego” etapu polimeryzacji.

— Ustalono, że w przypadku azydoksantonów oraz azydofluoranów tworzenie rodników inicjujących odbywa się według mechanizmu mieszanego (fotochemicznego i termicznego).

Przedstawiona praca została zrealizowana dzięki finansowaniu przez Komitet Badań Naukowych i współpracy pomiędzy Katedrą Tworzyw Sztucznych Politechniki Radomskiej a Katedrą Chemii Związków Wielkocząsteczkowych Uniwersytetu Kijowskiego.

LITERATURA

- Pokhinok V. J., Avramenko L. F., Blazko E. V., Getmanchuk Yu. P.: *Vestn. Kiev. Univ., Chemistry* 1983, **24**, 65.
- Pokhinok A. V., Pokhinok W. J., Avramenko L. F.: *Ukr. Khim. Zh.* 1979, **45**, 1204.
- Elcov A. V., Yurre T. A.: *Zh. Prikl. Khim.* 1979, **52**, 365.
- Abadie M. J. M.: *Funct. Mat.* 1998, **5**, nr 3, 296.
- Eltsov A. V.: „Light-sensitive Polymer Materials”, wyd. Khimya, Leningrad 1985, str. 133—160.
- Brzozowski Z. K., Zadrożna J., Kowalczyk T., Syromyatnikov V.: *Polym. Polym. Comp.* 1995, **3**, nr 6, 421.
- Fouassier J.-P.: „Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications”, Hanser Publisher, Monachium — Wien — Nowy Jork 1995.
- Maciaszek S.: „Tworzywa porowate”, PWN, Warszawa 1963.
- Grishchenko V. K., Maslyuk A. F., Gudjzera S. S.: „Zhidkie fotopolimierizuyushcheesya kompozicii”, Naukova Dumka 1995.
- Van der Heiden A. P., Koole L. P.: *Macromolecules* 1996, **29**, 7012.
- Staros J. V., Knowles J. R.: *Biochemistry* 1978, **17**, 3321.
- Dermer O. C., Edmison M. T.: *J. Amer. Chem. Soc.* 1955, **77**, 70; *Chem. Rev.* 1957, **57**, 99.
- Dannley R., Esayan M.: *J. Polym. Sci.* 1960, **45**, 105.
- Imoto M., Takemoto K., Fujita R.: *Makromol. Chem.* 1967, **100**, 249.
- Takemoto K., Fujita R., Imoto M.: *Makromol. Chem.* 1968, **112**, 116.
- Scriven E. F. V.: „Azides and Nitrenes — Reactivity and Utility”, Academic Press, Nowy Jork 1984.
- Yoffe I. S., Otten V. F.: *Zh. Obsch. Khim.* 1961, **31**, 1511.
- Yoffe I. S., Otten V. F.: *Zh. Obsch. Khim.* 1962, **32**, 1196.
- Novikova E.: „Azydki ksantonu oraz fluoranu i ich właściwości fotoinicjujące”, praca doktorska, Uniwersytet Kijowski, Wydział Chemii, Kijów 1999.
- Rabek J. F.: „Podstawy fizykochemii polimerów”, PW, Wrocław 1977, str. 287—289.
- „Ćwiczenia z chemii polimerów” (red. Prot T.), WSI, Radom 1992, str. 50.
- Novikova E., Avramenko L., Lysenko N., Syromyatnikov V. G.: *Ukr. Khim. Zh.* 1988, **64**, 123.
- Novikova E., Avramenko L., Grigorenko T. F., Syromyatnikov V. G., Neduzhy S. A., Kolendo A. Yu., Lysenko N. S., Olkhovik L. A., Prot. T., Golec K.: *Funct. Mat.* 1998, **5**, nr 3, 384.

Otrzymano 10 IV 2000 r.