

Г. О. Огар, Л. В. Долинська, О. М. Шевчук, В. С. Токарев

## Синтез та властивості макрофотоініціатора на основі бензоїну

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)

*Синтезовано новий макрофотоініціатор на основі бензоїну і статистичного коолігомеру метилметакрилату з малеїновим ангідридом. Фрагменти бензоїну приєднувались до макромолекул коолігомеру у вигляді естерів бензоїну внаслідок взаємодії його гідроксильної групи з ангідридними групами коолігомеру. Хімічна будова макрофотоініціатора підтверджена УФ та ІЧ спектроскопіями. Показано, що отриманий макрофотоініціатор є більш ефективним ініціатором структурування поліестерних композицій, ніж вихідний бензоїн.*

Існує потреба у композиційних матеріалах, що швидко отверджуються при кімнатній температурі, але можуть тривалий час зберігати життєздатність за нормальних умов. Такі матеріали потрібні, зокрема, для стоматології, поліграфії, мікроелектроніки тощо. Ця задача розв'язується в процесі створення полімерних матеріалів, які містять у своєму складі фотоініціатори та тверднуть під УФ опромінюванням кварцової лампи або лазера [1, 2]. Як фотоініціатори використовують здебільшого низькомолекулярні ароматичні кетони та їх похідні. Разом з тим певний теоретичний і практичний інтерес представляють полімерні фотоініціатори. Це макромолекулярні системи, що містять прищенені або внутрішньоланцюгові хромофори, які при абсорбції світла генерують активні частинки, що здатні ініціювати полімеризацію або перехресне зв'язування моно- чи мультифункціональних мономерів і олігомерів [1–6]. Полімерні фотоініціатори мають низку переваг порівняно з низькомолекулярними, оскільки крім ініціюючих вони можуть також виявляти поверхнево-активні, адсорбційні, загущаючі властивості. З теоретичної точки зору цікавим є питання впливу макроланцюгів на фотоініціювальну здатність хромофорних угруповань порівняно з їх низькомолекулярними аналогами.

Метою даної роботи є синтез макрофотоініціаторів на основі бензоїну (Бз), який має широке промислове застосування, і порівняння їх ініціюючих властивостей з вихідним Бз. Синтез макрофотоініціаторів здійснювали реакцією полімераналогічного перетворення коолігомеру метилметакрилату з малеїновим ангідридом при взаємодії з бензоїном за механізмом ацилювання спиртів ангідридами [7].

**Експериментальна частина.** *Вихідні матеріали.* Малеїновий ангідрид (Aldrich), вміст основної речовини 99%, перед застосуванням перекристалізували; метилметакрилат (Aldrich), вміст основної речовини 99%, перед застосуванням переганяли в тоці аргону; бензоїн (Aldrich) використовували без додаткової очистки. Розчинники: етилацетат, гексан, *o*-ксилен — перед застосуванням попередньо висушували і зберігали над прожареним  $MgSO_4$ .

*Синтез коолігомеру метилметакрилату і малеїнового ангідриду (ММА–МА)* здійснювали звичайною радикальною кополімеризацією в етилацетаті при мольному співвідношенні вихідних мономерів 1 : 1, у присутності 2% пероксиду лаурилу як ініціатора та 10%

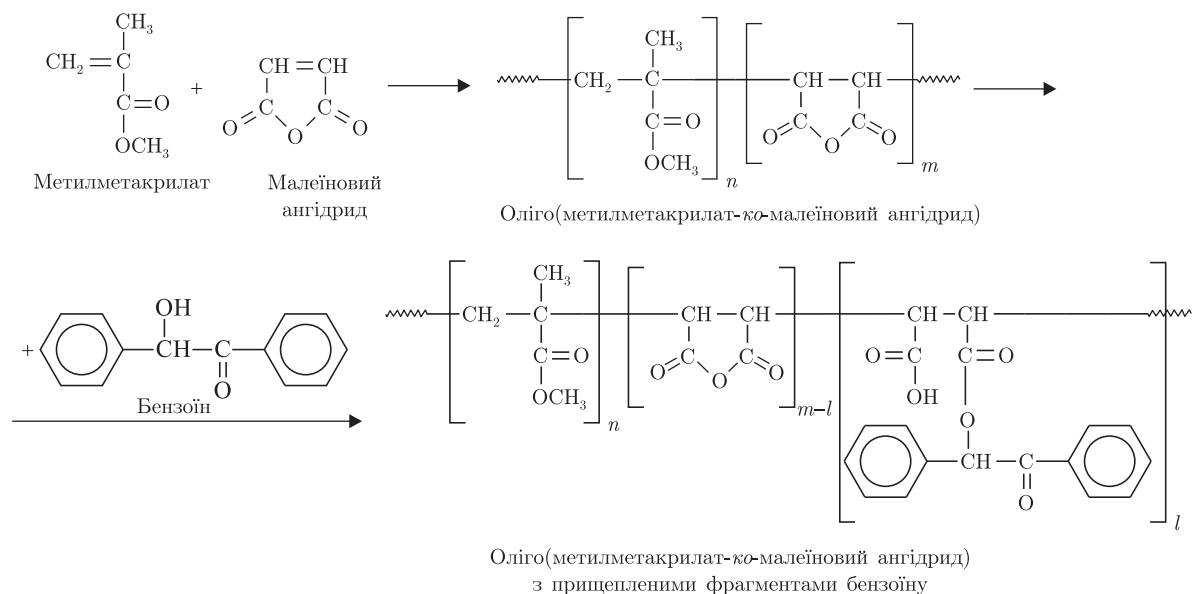


Рис. 1. Схема синтезу МФІ

додecilмеркаптану як регулятора молекулярної маси. Процес проводили у реакторі, оснащеному мішалкою і зворотним холодильником, при температурі 60 °С впродовж 8 год — до конверсії 83%. Утворений коолігомер двічі очищали переосадженням у гексан з розчину в етилацетаті, після чого сушили до постійної маси у вакуумі при кімнатній температурі. Склад коолігомеру MMA–МА визначали за результатами елементного аналізу і потенціометричного титрування COOH-груп. Характеристичну в'язкість MMA–МА визначали на вискозиметрі Убелодє в ацетоні при 25 °С, яка становила  $[\eta] = 0,02 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$ .

*Синтез макрофотоініціатора (МФІ)* здійснювали прищепленням бензоїну до коолігомеру MMA–МА (рис. 1). Як каталізатор реакції використовували 4-додecilбензенсульфонатну кислоту, як розчинник — *o*-ксилєн. Температура реакції становила 130 °С, час реакції 8 год. Реакцію проводили при масовому співвідношенні MMA–МА і Бз як 5 : 1. У результаті був отриманий МФІ з вмістом Бз близько 13%. Характеристична в'язкість в ацетоні отриманого продукту становила  $0,096 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$ .

*УФ спектроскопія.* Вміст Бз у полімерних зразках підтверджували УФ спектроскопією. УФ-спектри полімерних зразків у розчині етанолу реєструвались на спектрофотометрі “Specord M-400” в діапазоні від 230 до 260 нм при концентрації МФІ 0,17%; товщина кювети  $d = 1 \text{ мм}$ .

*ІЧ спектроскопія.* Для підтвердження будови MMA–МА і МФІ наявність деяких зв'язків і функціональних груп у них визначали за характеристичними частотами смуг поглинання в ІЧ-спектрах. Спектри зразків MMA–МА і МФІ у вигляді тонких плівок, нанесених на пластинки КВг з розчинів у етилацетаті, реєструвались в інтервалі частот від 3700 до 600  $\text{см}^{-1}$  на приладі “Specord M-80”.

*Структуруючу активність* вивчали за вмістом гель-фракції та твердістю фотополімерних плівок. Для цього фотополімерні композиції наносили на скляні пластини і піддавали УФ-опромінюванню ртутно-кварцовою лампою ДРТ-400 на відстані 10 см від опромінюваної поверхні при 298 К впродовж 10–45 хв. Для запобігання нагрівання зразків композиції

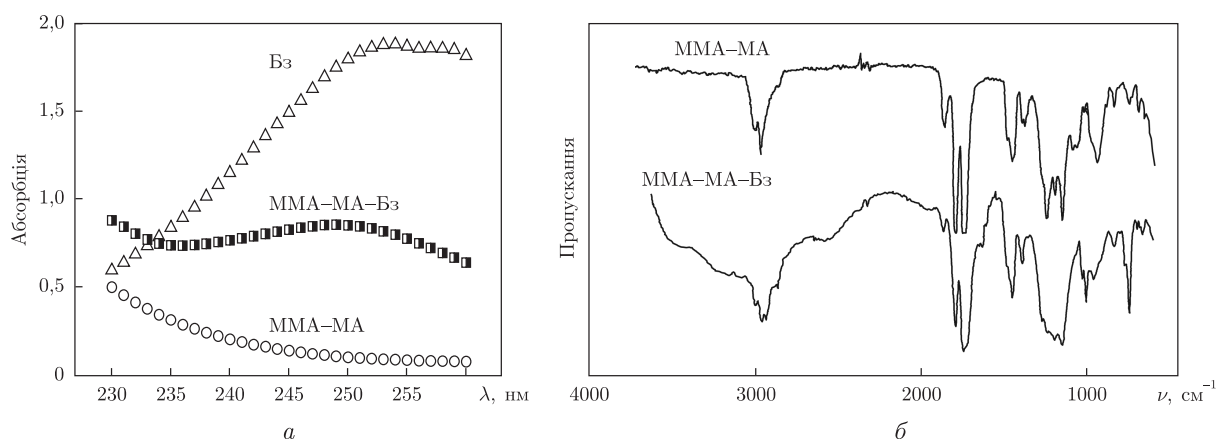


Рис. 2. УФ-спектри (а) коолігомерів MMA–МА, МФІ ( $C = 0,17\%$ ) та Бз ( $C = 0,046\%$ ); ІЧ-спектри (б) тонких плівок коолігомерів MMA–МА та МФІ

лампою і зменшення інгібуючої дії кисню повітря фотополімеризацію проводили під кварцовим склом товщиною 0,30 мм. Ступінь отверднення композиції визначали за вмістом гель-золь-фракцій в екстракторі Сокслета [8]. Екстрагування здійснювали впродовж 12 год в ацетоні з подальшим сушінням при 423 К до сталої маси. Твердість утворених плівок визначали на маятниковому приладі М-3.

**Обговорення результатів.** На першій стадії отримання макрофотоініціатора здійснювали синтез полімерного носія — статистичного коолігомеру метилметакрилату і малеїнового ангідриду (див. рис. 1). Для отримання МФІ нами розроблено метод введення Бз у структуру MMA–МА реакцією полімераналогічного перетворення за механізмом каталітичного ацилювання спиртів ангідридами (див. рис. 1). Змінюючи умови прищеплення Бз (концентрацію реагентів, час та температуру проведення реакції, природу розчинника), досягається необхідний ступінь прищеплення бензоїнових фрагментів (3–25% за масою). Було виявлено [7], що зручним і ефективним каталізатором цієї реакції є 4-додецилбензенсульфонатна кислота, яка дозволяє вводити до 15% за масою ланок Бз. Зокрема, в цьому дослідженні використовували МФІ з масовим вмістом Бз 13%.

Проходження реакції модифікації MMA–МА бензоїном доведено рядом фізико-хімічних методів, зокрема за допомогою УФ та ІЧ спектроскопії (рис. 2).

Надійним методом підтвердження прищеплення Бз до макромолекул MMA–МА та визначення його кількості є УФ спектроскопія в області 230–260 нм. Як у вихідному Бз, так і МФІ спостерігається інтенсивний пік ( $\lambda_{\text{max}} = 254$  нм), зумовлений електронними  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами в ароматичних кетонах (див. а на рис. 2), тоді як у MMA–МА у цій області поглинання не спостерігається.

Порівнюючи ІЧ-спектри MMA–МА та МФІ, можна відзначити як смуги поглинання спільних фрагментів, так і смуги Бз. Так, в обох спектрах наявні смуги при 1852 й 1784  $\text{cm}^{-1}$  (валентне C=O МА), 1736 й 1250  $\text{cm}^{-1}$  (валентні коливання C=O та C–O-груп відповідно), 2830  $\text{cm}^{-1}$  — валентні групи  $-\text{OCH}_3$  MMA.

В ІЧ-спектрі МФІ, натомість, спостерігаються відмінні смуги Бз та малеїнової кислоти, які утворюються як наслідок реакції ацилювання (див. рис. 1). Так, поглинання при 3080  $\text{cm}^{-1}$ , 1606, 1500, 1450, 760  $\text{cm}^{-1}$  вказує на наявність бензенового кільця (валентні коливання  $-\text{CH}$ , коливання кільця та позаплощинні деформаційні коливання  $-\text{CH}$  відповідно).

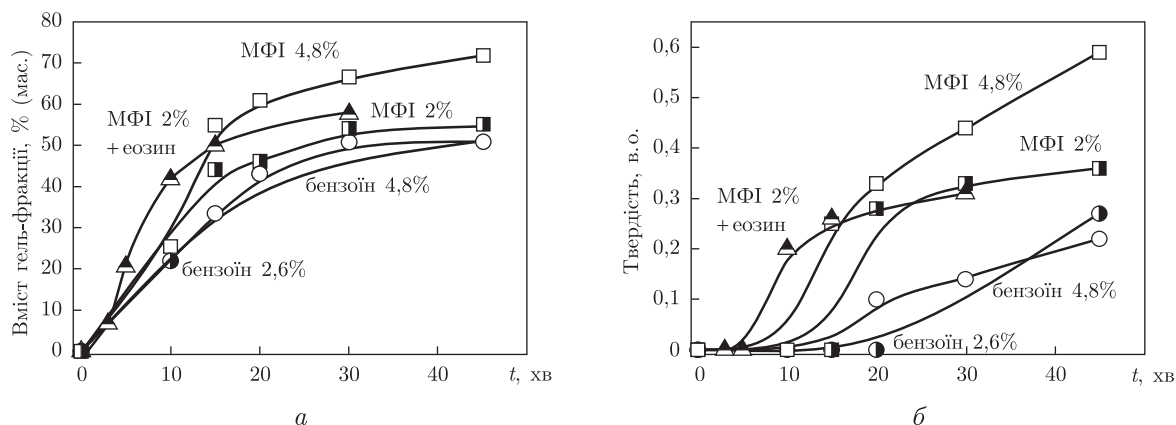


Рис. 3. Кінетичні залежності вмісту гель-фракції (а) та твердості плівок при М-3 (б) у фотополімерних композиціях від часу фотополімеризації

Абсорбція при  $1700\text{ см}^{-1}$  є типовою для валентних коливань ароматичної кетогрупи. Підвищена інтенсивність і розширення цієї смуги пояснюється накладанням її на смугу поглинання  $\text{C}=\text{O}$ -груп малеїнової кислоти. Наявність  $-\text{COOH}$ -груп малеїнової кислоти підтверджується також утворенням широкої розмитої смуги груп  $-\text{OH}$  в області  $3300\text{--}2500\text{ см}^{-1}$  (валентне коливання), розширенням смуги поглинання в області  $950\text{--}850\text{ см}^{-1}$  (позаплщинні деформаційні коливання кислотних  $-\text{OH}$ -груп), а також виникненням інтенсивного поглинання при  $1270\text{ см}^{-1}$ , що викликане деформаційними коливаннями  $-\text{OH}$  та валентними коливаннями  $\text{C}-\text{O}$ .

Фотоініціюючі властивості синтезованого МФІ оцінювали у порівнянні з вихідним бензоїном за результатами тверднення фотополімерної композиції на основі поліестерної смоли ПЕ-246 та олігоестеракрилату ТГМ-3. Масовий вміст фотоініціаторів становив 2,6 і 4,8% для Бз; 2,0 і 4,8% для МФІ. Для прискорення процесу в деякі композиції додавали фотосенсибілізатор еозин Н в кількості 1,5% за масою. Кінетику тверднення досліджували визначенням вмісту гель-фракції у композиції (рис. 3, а). Крім того, на маятниковому приладі М-3 виміряли поверхневу твердість плівок затверділих композицій (див. б на рис. 3), яка є важливою характеристикою їх фізико-механічних властивостей.

Аналіз наведених кінетичних залежностей вмісту гель-фракції від концентрації фотоініціаторів (див. а на рис. 3) показує, що прищеплення Бз до макроланцюгів ММА-МА приводить до підвищення ефективності фотоініціювання. Так, швидкість процесу при однаковому масовому вмісті Бз і МФІ у композиції є вищою для полімерного фотоініціатора, незважаючи на те, що фактичний вміст ланок Бз у другому випадку майже у 8 разів менший, ніж у першому. Крім того, використання полімерного фотоініціатора дозволяє не тільки пришвидшити процес, а й підвищити ступінь тверднення. Максимальний вміст гель-фракції (близько 70%) у наших дослідженнях досягався при введенні у склад композиції МФІ у кількості 4,8%, а Бз за цих умов забезпечував тільки близько 50%. Введення у композицію з МФІ еозину Н істотно підвищує швидкість тверднення, тобто зв'язування бензоїну з полімерним ланцюгом не перешкоджає його взаємодії з фотосенсибілізатором.

Найважливішим результатом є те, що застосування полімерного фотоініціатора дає змогу (у кілька разів) підвищити поверхневу твердість плівок затверділих композицій, у порівнянні з композиціями з низькомолекулярним фотоініціатором бензоїном (див. б на рис. 3), однак це підвищення є значно більшим, ніж зростання вмісту гель-фракції.

Таким чином, в результаті проведеної роботи нами отриманий новий макрофотоініціатор на основі оліго(метилметакрилат-*ко*-малеїновий ангідрид) з прищепленими фрагментами Бз, показано істотне підвищення його ефективності при зв'язуванні з полімерними молекулами у вигляді МФІ для тверднення фотополімерних композицій і покращення їх фізико-механічних властивостей.

1. *Fouassier J. P.* Photoinitiation, Photopolymerisation and Photocuring: Fundamentals and Applications. – Munich: Hanser, 1995. – 367 p.
2. *Corrales T., Catalina F., Peinado C., Allen N. S.* Free radical macrophotoinitiators: an overview on recent advances // *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* – 2003. – **159**, No 2. – P. 103–114.
3. *Anglioni L., Caretti D., Carlini C., Lelli N.* Polymeric photoinitiators based on side-chain benzoin methyl ether and tertiary amine moieties for fast UV curable coatings // *Polym. Adv. Technol.* – 1993. – **4**, No 6. – P. 375–384.
4. *Carlini C., Anglioni L., Caretti D. et al.* Novel polymeric photoinitiators bearing side-chain  $\alpha$ -aminoacetophenone moieties for ultraviolet-curable pigmented coatings // *Polym. Sci.* – 1997. – **64**, No 11. – P. 2237–2246.
5. *Davidson R. S., Hageman H. J., Lewis S. P.* The application of some polymeric type-I photoinitiators based on  $\alpha$ -hydroxymethylbenzoin and  $\alpha$ -hydroxymethylbenzoin methyl ether // *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* – 1998. – **118**, No 3. – P. 183–188.
6. *Carlini C., Ciardelli F., Donati D., Gurzoni F.* Polymers containing side-chain benzophenone chromophores: a new class of highly efficient polymerization photoinitiators // *Polymer.* – 1983. – **24**, No 5. – P. 599–606.
7. *Огар Г., Долинська Л., Токарев В.* Синтез макрофотоініціаторів на основі метилметакрилат-*ко*-малеїновий ангідрид з прищепленими фрагментами бензоїну // *Вісн. НУ “Львівська політехніка”*. – 2011. – № 700. – С. 353–357.
8. *Санжаровский А. Т.* Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий. – Москва: Химия, 1978. – 184 с.

Національний університет “Львівська політехніка”

Надійшло до редакції 07.06.2012

**Г. А. Огар, Л. В. Долинская, О. М. Шевчук, В. С. Токарев**

### **Синтез и свойства макрофотоинициатора на основе бензоина**

*Синтезирован новый макрофотоинициатор на основе бензоина и статистического соолигомера метилметакрилата с малеиновым ангидридом. Фрагменты бензоина присоединялись к макромолекулам соолигомера в виде эфира бензоина вследствие взаимодействия его гидроксильной группы с ангидридными группами соолигомера. Химическое строение макрофотоинициатора подтверждено УФ и ИК спектроскопией. Показано, что полученный макрофотоинициатор является более эффективным инициатором структурирования полиэфирных композиций, чем исходный бензоин.*

**H. O. Ogar, L. V. Dolynska, O. M. Shevchuk, V. S. Tokarev**

### **Synthesis and properties of a macrophotoinitiator based on benzoin**

*A new macrophotoinitiator is synthesized on the basis of benzoin and a random cooligomer of methylmethacrylate with maleic anhydride. The pendant benzoin fragments were joined to macromolecules of the cooligomer as benzoin ester via the interaction of its hydroxyl with anhydride groups of the cooligomer. Chemical structure of the macrophotoinitiator was proved by UV and IR spectroscopy. It is shown that the resulting macrophotoinitiator is a more effective initiator as compared with virgin benzoin for the crosslinking of polyester compositions.*