

УДК 547-39 + 541.64

ПЕРОКСИДВІМІСНІ ФОТОІНІЦІATORI РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

В. В. Шибанов¹, В. Г. Слободяник¹, С. В. Шибанов²

¹Українська академія друкарства,
бул. Під Голоском, 19, Львів, 79020, Україна

²Львівський інститут менеджменту,
бул. Ліська, 16, Львів, 79018, Україна

Наведено методики синтезу нових фотоЯніціаторів радикальної полімеризації акрилових мономерів та фотополімеризаційно-здатних композиційних матеріалів. Синтезовані речовини характеризуються наявністю в своєму складі двох типів енерголабільних груп, а саме: термонестійких пероксидвімісних фрагментів, що містять -O:O-групу і поглинаючу УФ-випромінювання хромофорну групу (ароматичні кетони, барвники, азо- і диазосполуки). Такі фотоЙніціатори з широким спектром поглинання УФ-випромінювання можуть бути використані для двоступеневого ініціювання радикальної полімеризації: на початкових стадіях, як фотоЙніціатори, а потім на глибоких стадіях для повного зшивання ненасичених мономерів шляхом термолізу пероксидних груп.

Синтез пероксидвімісних фотоЙніціаторів здійснювали шляхом ацилювання спиртів або гідропероксидів хлорангідридами бензоїлбензойної кислоти в присутності органічних амінів в середовищі інертного легколеточного розчинника. Повноту перебігу реакцій контролювали за допомогою тонкошарової хроматографії на пластинах Силуфол 254. Взаємодію калієвої солі бензоїлбензойної кислоти і бромпохідного пероксиду здійснювали за температури до 5°C в середовищі диметилформаміду. Тверді продукти кристалізували в суміші диметилового етер-гексан. Термоліз пероксидвімісних фотоЙніціаторів досліджували йодометричним та хемілюмінесцентним методами. Термоліз пероксидів виконували в ампулах з термостійкого скла за температур 90–120°C. Кінетика термоліза пероксидів опишується псевдомолекулярним рівнянням першого порядку.

Кінетику фотоЙніціованої полімеризації мономерів вивчали ділатометричним способом. Показано, що ефективність ініціювання полімеризації MMA для досліджених фотоЙніціаторів в усіх випадках більша порівняно з стиролом. Для тестування фотоЙніціувальної активності синтезованих пероксидів досліджували фотохімічну зшивку рідких фотополімеризаційноздатних композицій мономерами акрилатного та карбонатного типів. Коєфіцієнт зшивання визначали за методом Чарлзбі.

Пероксидні сполуки, які містять термолабільну пероксидну групу спряжену з хромофорним фрагментом, який поглинає УФ-випромінювання є ефективними фотоЙніціаторами радикальної полімеризації. Порівняння ініціюючої активності

синтезованих пероксидів вказує на їх вищу активність порівняно з бензофеноном. Ці сполуки здатні також до термолізу при температурах вищих за 90°C, що дозволяє їх вважати ефективними термо-фотоініціаторами, здатними до ступеневого ініціювання радикальних процесів.

Ключові слова: фотоініціатори, органічні пероксиди, фоторозпад, кінетика полімеризації, світлоочутливість, термометричні вимірювання.

Постановка проблеми. Органічні пероксиди різної будови традиційно використовують як ініціатори переважно радикальної полімеризації [1], що зумовлено термолабільністю пероксидного зв'язку (-O:O-), а також можливістю його регулювання шляхом зміни хімічної будови пероксидів. Здебільшого органічні пероксиди фотодисоціюють при їх опроміненні УФ-випромінюванням довжинами хвиль 200–250 нм або за наявності фотосенсибілізаторів (наприклад, деяких ароматичних кетонів, барвників), які переносять енергію випромінювання в області 300–400 нм. Серед пероксидних фотоініціаторів найбільше відомі: пероксид водню [2], трет-бутил гідропероксид [3], пероксиди ацилів [4], а також інші пероксиди та гідропероксиди.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. У середині 80-х років минулого століття опубліковано статті, в яких пропонували використовувати як фотоініціатори сполуки з фотолабільною (хромофорною) і термонестійкою групами. Наприклад, були запропоновані естери бензофеноннадкарбонової кислоти [5–6], пероксидні похідні фенілглюксала, а також бензоїлмурашинової кислоти [7]. Основна ідея, покладена в основу цих пошуків, полягала в створенні таких молекулярних структур, фрагменти яких (хромофорні групи) ефективно поглинали б УФ-випромінювання і переносили енергію електронного збудження (триплетних та/або синглетних станів) на енерголабільні групи цих молекул. Наприклад, поглинаючи УФ-випромінювання, бензофенон переходить у збуджений триплетний стан з енергією 287 кДж/моль, а для дисоціації пероксидного зв'язку (-O:O-) потрібно лише біля 140 кДж/моль. Таким чином можлива своєрідна внутрішньомолекулярна фотосенсибілізація дисоціації пероксидного зв'язку. Це створює перспективу цілеспрямованого регулювання ініціюючої активності таких сполук шляхом їх структурної модифікації таких молекул.

Мета статті — визначити вплив хімічної будови пероксидвмісних фотоініціаторів, похідних бензоїлбензойної кислоти, на їх властивості та ініціючу активність.

Виклад основного матеріалу досліджень. Як вихідні реагенти для синтеза пероксидвмісних фотоініціаторів використовували хлорангідрид бензоїлбензойної кислоти або її калієву сіль, якими ацілювали відповідні спирти, гідропероксиди або галоїдпохідні за схемою 1. Естери бензоїлбензойної кислоти і трет-алкіл-гідропероксидів, а також етери трет-бутилпероксиалканолів синтезували у присутності органічної основи (триетиламін або піридин). Реакцію проводили в седровищі безводного летучого низько киплячого розчинника (метиленхлорид або діетилетер) при охолодженні та постійному перемішуванні реакційної суміші. При ацілюванні спиртів та дитретбутил-гідропероксида брали 5 % надлишок

останніх і еквімолярну кількість органічної основи. В розчин хлорангідрида за температури -5 до $+20$ С (залежно від природи пероксиду) додавали розчин гідропероксиду або пероксиспирта, а після цього — розчин органічної основи. Тривалість перемішування складала 2–4 години. Повноту перебігу реакції контролювали за допомогою ТШХ (пластини Силуфол-254). Потім реакційну суміш фільтрували, а фільтрат промивали розчином гідрокарбонату натрію, а розчинник випаровували на роторному випаровувачі.

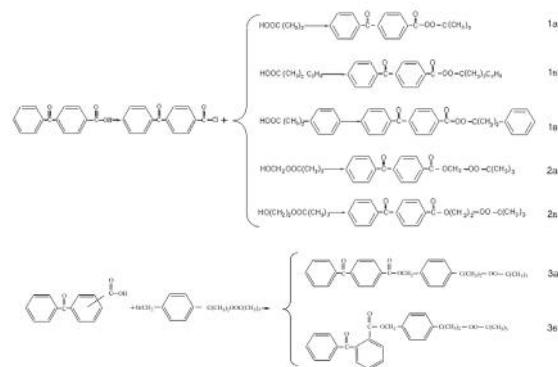


Схема 1. Синтезів пероксидвмісних фотоініціаторів — похідних бензофенона

Взаємодію калієвої солі бензоїлбензойної кислоти і бромпохідного пероксиду здійснювали за температури від 0°C до $+5^{\circ}\text{C}$ в середовищі диметилформаміду (ДМФА) в присутності каталізатора міжфазного переносу. Остаточну очистку продуктів виконували промивкою дистильованою водою, сушкою безводним сульфатом магнію і колоночною хроматографією на силікагелі. Тверді продукти перекристалізовували з суміші диетиловий етер – гексан. Очищені продукти ідентифікували елементним аналізом і спектральними методами. Фізико-хімічні та спектральні характеристики синтезованих речовин наведені в табл. 1.

Таблиця 1
Фізико-хімічні характеристики пероксидвмісних фотоініціаторів

№ФІ	$T_{\text{пл}}$, $^{\circ}\text{C}$	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_{D}	Мол. маса	Ви- хід, %	Спектр УФ (етанол)		Спектр ПМР		
							λ , нм	ϵ	δ , м.д.	Група	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
1a	64	--	--	--	298,3	76	258 335 247	57770	1,20 7,45	-CH ₃ аром. м.	
1b	65	--	--	--	312,4	58	259 335	69137 194	0,96 1,34 1,72 7,46	-CH ₃ _{тр} -CH ₃ _с -CH ₂ -кв.	

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1в	86	--	--	--	360,4	79	259 334	36634 306	1,48 7,11	-CH ₃ мульт.
2а	67	--	--	--	325,4	65	259 338	35879 213	1,23 5,78	-CH ₃ -CH ₂ -
2б	--	1,1711	1,5522	93,45	342,4	63	256 334	70390 215	1,22 4,53	-CH ₃ -CH ₂ -
3а	62	--	--	--	446,5	75	259 334	47545 232	1,20 4,98	-CH ₃ -CH ₂ -
3б	--	1,1323	1,5567	126,69	440,5	68	258 335	44657 192	1,21 4,97 7,10	-CH ₃ с -CH ₂ с аром.м

С. — синглет; КВ. — квадруплет; ТР. — триплет; аром.м. — ароматичний мультиплет

Термоліз пероксидвмісних фотоініціаторів досліджували йодометричним [8] та хемілюмінесцентним [9] методами. В першому випадку термічний розклад пероксидів виконували в ампулах (об'єм 5–7 мл) з термостійкого молібденового скла. Ампули термостатували (точність 0,05°C) різні проміжки часу, потім охолоджували в суміші льод-хлорид натрія. Кінетика термоліза пероксидів до 50–60 — відсоткового перетворення описується псевдомолекулярним рівнянням першого порядку. Значення ефективних констант швидкостей розкладу (термоліза) і розрахованих енергій активації подані в табл. 2.

Таблиця 2

**Кінетичні параметри термолізу пероксидвмісних
фото- і термоініціаторів у розчинах**

№ ФІ	Початкова Концен- трація ФІ, моль/л	Т-ра термо- ліза, °C	Розчин- ник	Ефективна константа швидкості термоліза $K_1 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$	Ефективна енергія активації, кДж / моль	Метод визначення
1а	0,065	90	толуол	11,0	95,5	хемілюм. йодо-метрія
	0,050	90	бензол	5,0		
1б	0,040	90	толуол	6,5	87,5	хемілюм. йодо-метрія
	0,010	90	бензол	4,1		
2а	0,010	95	толуол	6,7	158,3	хемілюм.
3а	0,005	90	бензол	3,1		йодо-метрія
ПБ	0,200	72	бензол	1,9	120,2	Літ [1]
ТБПА	0,145	110	бензол	4,9	117,8	

ПБ — пероксид бензоїла; ТБПА — трет.-бутилперацетат

Кінетику фотоініційованої полімеризації мономерів вивчали як в [10]. Попередньо очищенні за стандартними методиками мономери (метилметакрилат або стирол), які містили визначену кількість досліджуваного фотоініціатора розташовували в дилатометричній камерці, которую опромінювали повним світлом ртутної лампи ДРТ-400. Інтенсивність світла, яку визначали дозиметром ДАУ-81 на відстані 20 см від джерела випромінювання складала 10 Вт/кв.м. Кінетика фотоініційованої полімеризації мономерів подана на рис. 1, а параметри процесу ініціювання, які розраховані за [11] — в табл. 3.

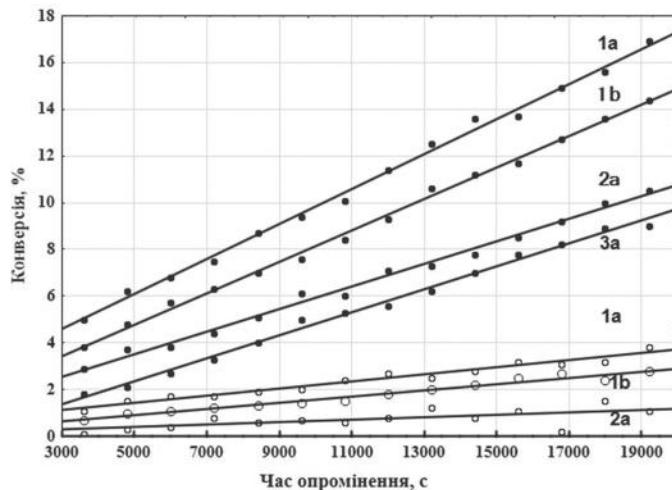


Рис. 1. Кінетичні залежності конверсії мономерів (ММА — ●, стирол — ○) в присутності фотоініціаторів, позначених — на схемі 1

Таблиця 3

Кінетичні характеристики пероксидвмісних фотоініціаторів в процесах фотоініційованої полімеризації мономерів

№ ФІ	Метилметакрилат			Стирол		
	Вихідна конц. фотоіні- ціатора	Константа термоліза ФІ	Ефектив- ність ініцію- вання	Вихідна конц. Фотоіні- ціатора	Константа термоліза ФІ	Ефектив- ність ініціювання
	моль /л	$K \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$	--	моль /л	$K \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$	--
1a	0,0005	6,31	0,65	0,001	5,54	0,46
1б	0,001	4,09	0,30	0,001	3,31	0,43
1в	0,005	3,01	0,17	---	---	---
2a	0,001	2,79	0,20	0,001	1,19	0,18
2б	0,001	2,87	0,19	0,001	1,16	0,13
3a	0,005	0,92	0,08	0,005	0,51	0,08
3б	0,005	0,55	0,06	0,005	0,25	0,065

Для тестування фотоініціальної активності синтезованих пероксидів досліджували фотохімічну зшивку рідких фотополімеризаційноздатних композицій (РФПК), які використовували для багаторазового запису інформації, а саме: ФПК «Дискофот-1» і «Дискофот-3» [12]. Композиції опромінювали лампами ДРТ-1000 або ЛУФ-80 в анаеробних умовах в тонкому шарі (50 ± 10 мкм) між скляними пластинками. Інтенсивність світла для ДРТ-1000 і ЛУФ-80 дорівнювала 90 і 45 Вт/кв. м, відповідно. Досліджувані фотоініціатори додавали в РФПК в кількості 1 мас. %, як ініціатор порівняння брали бензофенон. Коефіцієнт зшивання досліджуваних РФПК і параметри їх фотоструктурування (ймовірність зшивання і деструкції) визначали за методом Чарлзбі [13]. Експериментальні результати дослідження фотоструктурування «Дискофот» подано на рис. 2, а розрахунки — в таблицях 4 і 5.

Таблиця 4
Коефіцієнти фотохімічного зшивання РФПК фотоініціаторами 1а, 1б, 3а, БФН
(в чисельнику для — «Дискофот-1», в знаменнику для «Дискофот-3»)

Час, с	Лампи ДРТ-1000				Лампи ЛУФ-80			
	1а	1б	3а	БФН	1а	1б	3а	БФН
15	1,3/1,6	1,3/ 1,4	0 / 0	0 / 0	2,6 / 2,2	3,5 / 0	0 / 0	0 / 0
30	2,9/2,1	4,9/2,4	0 / 0	0 / 0	5,6 / 3,1	5,3 / 2,0	1,1 / 0	0 / 0
60	5,5/2,3	7,0 / 2,8	1,2 / 0	2,1 / 0	9,0 / 3,4	7,7 / 2,8	5,0 / 2,1	0 / 0
120	9,7/3,8	12,5/4,1	6,3/0	2,5 / 0	14,0/3,9	12,4/3,4	5,4/0	3,4/0
300			0,5/1,1	8,8/1,1			1,2 / 1,1	

Таблиця 5
Ймовірність процесів фотодеструкції та фотозшивання в РФПК типу
«Дискофот» в присутності пероксидвмісних фотоініціаторів 1а; 1б; 3а і БФН

Лампа	Дискофот -1				Дискофот -3			
	1а	1б	3а	БФН	1а	1б	3а	БФН
ДРТ-1000	---	0,12	--	--	0,59	0,55	--	--
ЛУФ-80	---	0,14	0,18	--	0,47	0,47	--	--

Дослідження кінетики термоліза синтезованих пероксидних сполук вказує на те, що збільшення алкільного фрагмента перестерної групи і віддання такого фрагмента від хромофорного серед досліджених сполук зумовлює лише незначне зменшення швидкості термоліза. Значення ефективних констант швидкостей і енергій активації термоліза не випадають із загального ряду цих параметрів для перестерів насичених аліфатичних і ароматичних кислот. Отже, можна стверджувати, що досліджені пероксидвмісні фотоініціатори мають термічну стійкість достатню для їх технологічної переробки при температурах 50–70°C.

Константи швидкості та ефективність фотоініціювання помітно зменшуються при зростанні відстані між фотосенсибілізуючою та термолабільними групами внаслідок втрати енергії електронного збудження. Збільшення молекулярного об'єму алкільних чи алкарильних фрагментів в молекулах перестерів також зменшує як швидкість, так і ефективність ініціювання. Це зумовлено, можливо, зменшенням констант дифузії активних радикалів з клітки розчинника (мономера). Для всіх досліджених фотоініціаторів притаманне зменшення величини кінетичних параметрів в стиролі порівняно з метилметакрилатом. Таке явище можна пояснити гасінням збуджених станів фотоініціаторів молекулами стирола. Дослідження фотополімеризації рідких композицій типу «Дискофот», які містять вуглець-вуглеві ненасичені мономери вказують на те, що ініціююча активність значно вища у перестерів, які містять пероксидну групу супряжену з хромофорним фрагментом. Фотоініціатори у яких термолабільна пероксидна група віддалена від фотосенсибілізуючого фрагмента за ефективністю рівновелика з незаміщеним бензофеноном. За рівних значень експозиції і концентрації ініціатора для композиції «Дискофот-1» притаманні більші значення коефіцієнтів зшивання при опроміненні лампами ДРТ-1000 і ЛУФ-80 в умовах анаеробної полімеризації, ніж для «Дискофот-3», що зумовлено більшим вмістом акрилатів в першій композиції. За коефіцієнтом зшивання ФПК, які містять бензоїл-трет-бутилпербензоат і бензоїл-трет-амілпербензоат різняться незначно. Треба звернути увагу на порядок ефективності цих сполук при зміні типу джерела опромінення, що може бути зумовлено різними за величиною коефіцієнтами екстинкції фотоініціаторів та спектральними характеристиками джерел УФ-випромінювання. Експериментальні результати вказують також на більшу ефективність ламп ЛУФ-80 порівняно з ДРТ-1000, що можна пояснити збільшенням частки фотодеструктивних процесів при опроміненні ртутними лампами, які містять велику частку жорсткого УФ-випромінювання (лампи ДРТ).

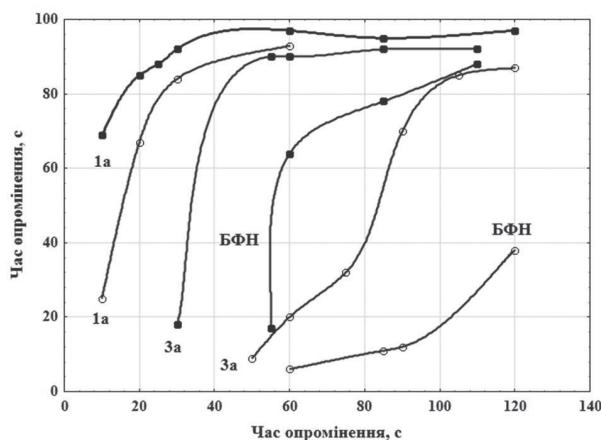


Рис. 2а. Кінетика зшивання РФПК «Дискофот-1» в присутності фотоініціаторів (нумерація яких відповідає схемі 1) при опроміненні лампами ДРТ-1000 (точки (о)) та лампами ЛУФ-80 (точки (●))

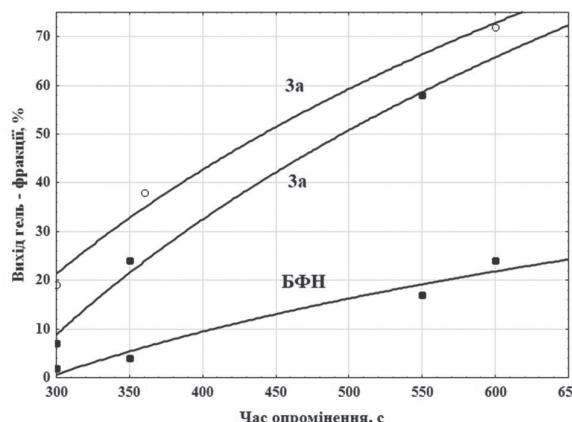


Рис. 2б. Кінетика затвердження РРПК «Дискофот-3» в присутності фотоініціаторів (нумерація яких відповідає схемі 1) при опроміненні лампами ДРТ-1000 (точки (о)) та лампами ЛУФ-80 (точки(●))

Висновки. Пероксидні сполуки, які містять термолабільну пероксидну групу супряжену з хромофорним фрагментом, який поглинає УФ-випромінювання, є ефективними фотоініціаторами радикальної полімеризації. Порівняння ініціюючої активності синтезованих пероксидних ініціаторів вказує на їх вищу фотоініціючу активність порівняно з бензофеноном. Ці сполуки здатні також до термоловізу при температурах вище ніж 50°C, що дає змогу вважати їх ефективними фототермоініціаторами, здатними до ступеневого ініціювання радикальних процесів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы. Москва: Химия, 1972. 448 с.
2. Oster G., Yang N.-L. Photopolymerization of vinyl monomers. Chem. Rev. 1968. 68. № 2. Pp. 125–151.
3. Изв. вузов СССР. Химия и химич. технол. / Шибанов В. В., Волкова Г. А., Смирнов В. А., Горбачева С. В. 1987. Т. 30. № 5. С. 34–37.
4. Карпухин О. Н., Слободецкая Е. М. Кинетика фотоокисления полиолефинов. Успехи химии. 1973. Т. 42. № 3. С. 391–422.
5. Thjs L., Gupta S. N., Neckers D. C. Photochtmistry of Perester Iniziators. J. Org. Chem. 1979. 44. № 23. Pp. 4123–4128.
6. Шибанов В. В., Мизюк В. Л., Миляшкевич П. Е. Ароматические кетопероксиды – фотоподинициаторы радикальных реакций. Получение бензоил-трет-бутилпероксиметанола реакцией фенилглиоксала с трет-бутилгидроксипероксидом. ЖорХ. 1982. Т.43. № 5. С. 1113–1114.
7. Шибанов В. В., Мизюк В. Л., Процюк Г. В. Синтез, термо и фотоинициирующая активность карбонилсодержащих пероксидов: тезиси докл. Всесоюзной конф. по химии пероксидов. Волгоград, 1980. 64 с.

8. Антоновский В. Л., Бузланова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. Москва: Химия, 1978. 308 с.
9. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов / Шляпинтох В. Я., Кормухин О. Н., Постников Л. М. и др. Москва: Наука, 1966. 297 с.
10. Грищенко В. К., Маслюк А. Ф., Гудзера С. С. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. Киев: Наук. Думка, 1985. 208 с.
11. Кочетов Д. П., Гриценко Ф. Р., Грищенко В. А. Расчет кинетических параметров инициирования полимеризации. Высокомол. соед. 1975. 18 А. № 2. С. 467–468.
12. Фотополимеризующаяся рельефообразующая композиция для оптических дисков / Рот А. С., Сницарь А. П., Киркач Е. Ф. и др. Лакокрасоч. матер. 1988. № 4. С. 26–27.
13. Чарлзби А. Ядерное излучение и полимеры. Москва, 1962. 522 с.

REFERENCES

1. Antonovskii, V. L. (1972). Organicheskie perekisnye initciatory. Moskva: Khimiia (in Russian).
2. Oster, G., & Yang, N.-L. (1968). Photopolymerization of vinyl monomers: Chem. Rev, 68, 2, 125–151 (in English).
3. Shibanov, V. V., Volkova, G. A., Smirnov, V. A., & Gorbacheva, S. V. (1987). Izv. vuzov SSSR: Khimiia i khimich. tekhnol., 30, 5, 34–37 (in Russian).
4. Karpukhin, O. N., & Slobodetckaia, E. M. (1973). Kinetika fotoaktivsleniiia poliolefinov: Uspechi khimii., 42, 3, 391–422 (in Russian).
5. Thjs, L., Gupta, S. N., Neckers, D. C. (1979). Photochtmistry of Perester Iniziators: J. Org. Chem, 44, 23, 4123–4128 (in English).
6. Shibanov, V. V., Miziuk, V. L., & Miliashkevich, P. E. (1982). Aromaticheskie ketoperoksydy – fotoinitciatory radikalnykh reakcii. Poluchenie benzoil-tret-butylperoksimeetanola reakciei fenilglioksalia s tret-butilgidroksiperoksidom: ZhorKh, 43, 5, 1113–1114 (in Russian).
7. Shibanov, V. V., Miziuk, V. L., & Protciuk, G. V. (1980). Sintez, termo i fotoinitciiruiushchiaia aktivnost karbonilsoderzhashchikh peroksidov: tezisi dokl. Vsesoiuznoi konf. po khimii peroksidov. Volgograd (in Russian).
8. Antonovskii, V. L., & Buzlanova, M. M. (1978). Analiticheskaiia khimiia organicheskikh peroksydkh soedinenii. Moskva: Khimiia (in Russian).
9. Shliapintokh, V. Ia., Kormukhin, O. N., & Postnikov, L. M. i dr. (1966). Khemiluminestcentnye metody issledovaniia medlennykh khimicheskikh protessov. Moskva: Nauka (in Russian).
10. Grishchenko, V. K., Masliuk, A. F., & Gudzera, S. S. (1985). Zhidkie fotopolimerizuiushchiesia kompozitciii. Kiev: Nauk. Dumka (in Russian).
11. Kochetov, D. P., Gritcenko, F. R., & Grishchenko, V. A. (1975). Raschet kineticheskikh parametrov initciirovaniia polimerizacii.:Vysokomol. soed.,18 A, 2, 467–468 (in Russian).
12. Rot, A. S., Snitcar, A. P., & Kirkach, E. F. i dr. (1988). Fotopolimerizuiushchaisia relefoobrazuiushchiaia kompozitciia dlia opticheskikh diskov: Lakokrasoch. mater., 4, 26–27 (in Russian).
13. Charlzbi, A. (1962). Iadernoe izluchenie i polimery. Moskva (in Russian).

doi: 10.32403/1998-6912-2018-2-57-26-35

PEROXIDE-CONTAINING PHOTONINITIATORS OF RADICAL POLYMERIZATION

V. V. Shybanov¹, V. H. Slobodyanyk¹, S. V. Shybanov²

¹*Ukrainian Academy of Printing,
19, Pid Holoskom St, Lviv, 79020, Ukraine*

²*Lviv Institute of Management,
16, Liska St, Lviv, 79018, Ukraine
vsh.shibanov2@gmail.com*

The article describes the methods of synthesis of new photoinitiators of radical polymerization of acrylic monomers and photopolymerizable composite materials. The synthesized substances are characterized by the presence of two types of energy-sensitive groups in their composition, namely: thermally stable peroxide-containing fragments which containing -O:O-group and absorbing UV-chromophore group (aromatic ketones, colorants, azo-, diazocompounds). Such photoinitiators with a wide spectrum of UV radiation can be used for the two-stage initiation of radical polymerization: in the initial stages, as photoinitiators, and then in deep stages for the complete stitching of unsaturated monomers by thermolysis of peroxide groups.

Synthesis of peroxide-containing photoinitiators has been carried out by acylating alcohols or hydroperoxides with chlorohydrides of benzoyl benzoic acid in the presence of organic amines in an inert, light-flowing solvent medium. The completeness of the reaction has been monitored by thin-layer chromatography on the Sulyfol 254 plates. The interaction of the potassium salt of benzoyl benzoic acid and bromo-derivative peroxide has been carried out at a temperature of up to 5°C in a medium of dimethylformamide. Solid products are crystallized in a mixture of diethyl ether-hexane. The kinetics of photoinitiated polymerization of monomers has been studied by dilatometric method. It has been shown that the effectiveness of initiation of polymerization of MMA for the studied photoinitiators in all cases is greater than that of styrene. The stitch rate has been determined by the Charlesby method.

Peroxide compounds containing a thermoplastic peroxide group coupled with a chromo-morphine UV absorbing fragment are effective photoinitiatory radicals of radical polymerization. The comparison of the initiating activity of the synthesized peroxidines indicates their higher activity in comparison with benzophenone. These compounds are also capable of thermolysis at temperatures higher than 90°C, which allows them to be considered as effective thermo-photoinitiators, which are capable of gradually initiation of radical processes.

Keywords: photoinitiators, organic peroxides, photodecay, kinetics of polymerization, light sensitivity, thermometric measurements.

Стаття надійшла до редакції 17.07.2018.

Received 17.07.2018.