

## FOTOPOLIMERYZACJA (MET)AKRYLANÓW W MASIE

### BULK PHOTOPOLYMERIZATION OF (MET)ACRYLATES

**Konrad Gziut\*, Agnieszka Kowalczyk**

*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin  
\*e-mail: konrad.gziut@gmail.com*

---

Abstract

Wprowadzenie

1. Fotopolimeryzacja
  - 1.1. Fotopolimeryzacja rodnikowa
2. Fotopolimeryzacja rodnikowa (met)akrylanów
  - 2.1. Fotopolimeryzacja (met)akrylanów w filmie
  - 2.2. Fotopolimeryzacja (met)akrylanów w masie


Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

---


**Mgr inż. Konrad Gziut** w roku 2016 ukończył studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Obecnie jest doktorantem w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej ZUT. Specjalność – technologia polimerów, fotopolimeryzacja.



 <https://orcid.org/0000-0001-8663-5311>

**Dr inż. hab. Agnieszka Kowalczyk** w roku 2007 ukończyła studia na Politechnice Szczecińskiej, w roku 2011 ukończyła studia doktoranckie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, gdzie w 2017 r. uzyskała stopień doktora habilitowanego nauk technicznych. Od 2017 r. pracuje jako adiunkt w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej ZUT w Szczecinie. Specjalność – technologia polimerów, technologia klejów konstrukcyjnych.



 <https://orcid.org/0000-0002-9017-7058>

---

**ABSTRACT**

Meth(acrylate) polymers are prepared by polymerization according to the radical mechanism. This is possible due to the occurrence of unsaturated double bonds (vinyl groups) in monomers. Meth(acrylate) polymerization reaction is usually carried out in organic solvents using thermal initiators which decompose at elevated temperature to give radicals. An appropriately selected initiator or electromagnetic radiation (e.g. UV light) can be used to initiate the polymerization process. In this case the process is called photopolymerization.

Due to the fact that the radical photopolymerization mechanism of met(acrylates) has already been well understood, and the advantages of light-induced polymerization offer enormous possibilities, this technology still attracts the attention of researchers and industrialists, which results in its continuous development. Meth(acrylates), which are very reactive, are suitable compounds for this technology. Light induced process of transformation these molecules into polymer can be carried out in a very short time. In addition, a wide range of monomers allows to obtain products with various properties. Typically, photopolymerization is associated with the cross-linking of polymers that form part of photocurable compositions, as a result of which, for example, varnish coatings, dental fillings or self-adhesive materials are produced.

In this article, contemporary literature on the photopolymerization of (meth)acrylates with reference to the photopolymerization in bulk method is also pointed out. This technique allows to obtain polymer syrups - a polymer solution in unreacted monomers. These viscous liquids are very interesting semi-finished products (free of solvent and almost ready for application) for the preparation of various polymer materials, especially coatings and adhesives.

Keywords: photopolymerization, photocuring, bulk photopolymerization, (meth)acrylates, polymer syrup

Słowa kluczowe: fotopolimeryzacja, fotosieciowanie, fotopolimeryzacja w masie, met(akrylany), syrop polimerowy

---

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

BP	– benzofenon (ang. <i>Benzophenone</i> )
CRP	– kontrolowana polimeryzacja rodnikowa (ang. <i>Controlled Radical Polymerization</i> )
CQ	– kamforochinon (ang. <i>Camphorquinone</i> )
HDDA	– diakrylan heksanodiolu (ang. <i>Hexanediol diacrylate</i> )
LED	– dioda emitująca światło (ang. <i>Light-emitting Diode</i> )
Photo CRP	– kontrolowana fotopolimeryzacja rodnikowa (ang. <i>Photocontrolled Radical Polymerization</i> )
TMPTA	– triakrylan trimetylopropanu (ang. <i>Trimethylolpropane triacrylate</i> )
TPGDA	– diakrylan glikolu tripropylenowego (ang. <i>Tripropylene glycol diacrylate</i> )
TX	– tioksanton (z ang. <i>Thioxanthone</i> )

## WPROWADZENIE

Indukowana światłem reakcja polimeryzacji ma szerokie zastosowanie przemysłowe i stanowi nadal przedmiot badań w wielu ośrodkach naukowych.

Wiele substancji charakteryzuje się czułością na promieniowanie elektromagnetyczne, do którego zalicza się m.in. promieniowanie ultrafioletowe (UV) oraz widzialne (VIS). Promieniowanie, w kontakcie z materią, potrafi wywoływać różnorakie skutki, np. degradację materiału czy jego zażółcenie. Światło może być jednak bardzo użyteczne i stosowane w pożądanym reakcjach. Pochłanianie promieniowania słonecznego przez chlorofil skutkuje m.in. produkcją tlenu niezbędnego dla podtrzymania życia form białkowych. Innym przykładem reakcji zachodzącej z udziałem promieniowania elektromagnetycznego jest fotopolimeryzacja.

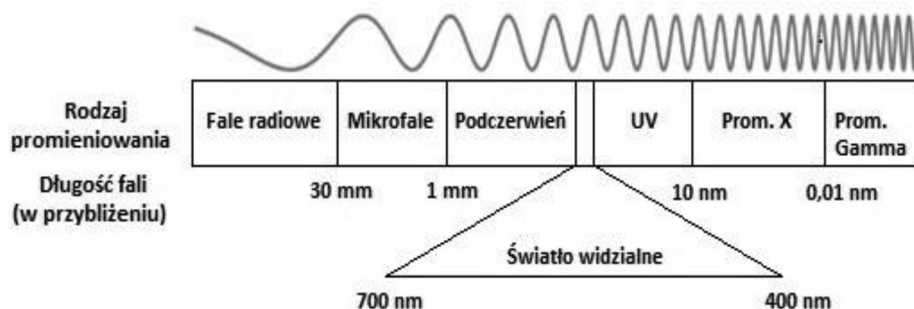
Pierwsze doniesienie literaturowe o fotopolimeryzacji ukazało się w 1845 r. [1], kiedy J. Blyth i A. Hoffman zaobserwowali reakcję, w której „styrol” (dziś styren) zmienił się w „metastyrol” pod wpływem światła słonecznego. Reakcje fotochemiczne na szerszą skalę zaczęto jednak wykorzystywać w technologii tworzyw sztucznych dopiero w połowie XX wieku. Istotnie przyczyniły się do tego firmy opracowujące technologie drukarskie. Firma Eastman Kodak, która opatentowała światłoczułe polimery bazujące na celulozie lub poli(chloroku winylu) i kwasie cynamonowym lub jego pochodnych oraz firma DuPont, która wykorzystwała fotopolimeryzację rodnikową w technologii druku [2, 3]. Rozkwit technologii UV nastąpił w latach 90. XX wieku. Wiele wyzwań w dziedzinie fotopolimeryzacji zostało do tego czasu przezwyciężonych, a światowy rynek systemów utwardzanych promieniami UV osiągnął w 1995 r. poziom miliarda dolarów [4].

W składzie fotopolimeryzujących kompozycji występują najczęściej monomery czy oligomery (mono- bądź wielofunkcyjne), fotoinicjatory (choć znane są również układy bez fotoinicjatora) oraz różnego rodzaju dodatki [5]. Najszerzej wykorzystywane układy fotoutwardzalne bazują na żywicach akrylanowych, ze względu na ich dużą reaktywność oraz możliwość otrzymywania produktów o zróżnicowanych właściwościach - poprzez modyfikowanie łańcucha estrowego. Fotopolimeryzację cechuje duża szybkość reakcji, niskie koszty energii oraz możliwość polimeryzacji bez użycia rozpuszczalników. Dzięki wymienionym korzyściom jest metodą proekologiczną, chętnie stosowaną w wielu gałęziach przemysłu (np. farbiarskim, lakierniczym, klejowym, stomatologicznym) oraz intensywnie rozwijaną przez ośrodki badawcze [6-10].

### 1. FOTOPOLIMERYZACJA

Fotopolimeryzacja jest to polimeryzacja inicjowana fotochemicznie. Istotą tej reakcji jest absorpcja promieniowania elektromagnetycznego przez fotoinicjator, który rozpada się na rodniki lub jony zdolne do zainicjowania polimeryzacji. Do wytworzenia z fotoinicjatorów jonów lub wolnych rodników, w procesie

napromieniowania wykorzystuje się światło widzialne (VIS) lub ultrafioletowe (UV). Widmo promieniowania elektromagnetycznego przedstawiono na rys. 1.



Rysunek 1. Widmo promieniowania elektromagnetycznego  
Figure 1. The spectrum of electromagnetic radiation

Zakres światła widzialnego obejmuje fale o długości ok. 400-760 nm. Promieniowanie ultrafioletowe, niewidzialne dla zdrowego, ludzkiego oka mieści się w zakresie długości fali ok. 40-400 nm. Wyróżnia się jego cztery obszary: próżniowy UV (40-200 nm), UV-C (200-280 nm), UV-B (280-315 nm) oraz UV-A (315-400 nm) [8]. Najbardziej niebezpieczne dla zdrowia człowieka (spośród wymienionych obszarów) są fale o najkrótszej długości (tj. UV-C) a zarazem niosące ze sobą największą energię [7].

Dzięki temu, że czynnikiem rozkładającym inicjator w reakcji fotopolimeryzacji jest kwant energii pochodzący od światła o odpowiedniej długości fali, ten sposób otrzymywania materiałów polimerowych ma szereg zalet. Główną korzyścią jest możliwość uzyskania bardzo dużych szybkości polimeryzacji, które wynikają z równie szybkiego tworzenia się rodników lub jonów inicjujących reakcję pod wpływem promieniowania. Innymi zaletami są: możliwość prowadzenia procesu w temperaturze pokojowej bądź niższej, stosowanie kompozycji nie zawierających rozpuszczalnika, a także niskie zużycie energii [9]. Wymienione zalety dają reakcji fotopolimeryzacji dużą przewagę nad klasyczną polimeryzacją, która wymaga często podwyższonej temperatury przez co nie może być stosowana np. w stomatologii ze względu na ryzyko poparzenia pacjenta. Bez wątplenia fotopolimeryzacja jest także metodą bardziej proekologiczną, w porównaniu z klasyczną polimeryzacją inicjowaną termicznie. Ponadto, istotną cechą fotopolimeryzacji jest rozdzielczość przestrzenna, czyli ograniczenie polimeryzacji wyłącznie do obszarów naświetlanych [10].

Warto podkreślić różnicę pomiędzy fotosieciowaniem, a fotopolimeryzacją. Często nadużywane jest pojęcie sieciowania, w kontekście polimeryzacji. Fotopolimeryzacja jest reakcją łańcuchową, w której foton inicjujący rozpoczyna reakcję łączenia dużej ilości monomerów. Natomiast sieciowanie odnosi się do powstawania wiązań pomiędzy łańcuchami prepolimerów lub polimerów. Nie każda więc reakcja polimeryzacji, nawet jeżeli jej efektem jest produkt w postaci

stałej, skutkuje produktem usieciowanym. Istotną cechą polimerów usieciowanych jest ich chemoodporność - są nierozpuszczalne. Dla przykładu, poli(metakrylan metylu) będący w warunkach standardowych twardym ciałem stałym, syntezowany jest na drodze polimeryzacji monofunkcyjnego monomeru i ulega rozpuszczeniu np. w acetonie - nie jest usieciowany [11].

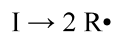
Wyróżnia się dwa podstawowe typy fotopolimeryzacji, w zależności od rodzaju cząstek reaktywnych, powstających podczas rozpadu fotoinicjatora [12]: fotopolimeryzacja rodnikowa lub fotopolimeryzacja jonowa (kationowa). Pierwsza z nich stosowana jest do (met)akrylanów i nienasyconych poliestrów. Według drugiego mechanizmu przebiega natomiast fotopolimeryzacja monomerów epoksydowych, oksetanów oraz eterów winylowych. Charakterystyczne cechy fotopolimeryzacji kationowej to brak występowania inhibicji tlenowej oraz możliwość uzyskania dużego przyrostu przereagowania polimeru po usunięciu źródła promieniowania [13]. W literaturze znaleźć można również informacje dotyczące fotopolimeryzacji anionowej. Doniesień tych jest jednak niewiele, a ten typ fotopolimeryzacji odgrywa marginalne znaczenie przemysłowe. Charakterystyczną cechą tej metody jest wysoka reaktywność anionowych centrów aktywnych względem tlenu, wilgoci i dwutlenku węgla, co znacznie utrudnia przeprowadzenie procesu. Istotną zaletą jest możliwość otrzymywania polimerów o przewidywanym ciężarze cząsteczkowym oraz jego wąskim rozkładzie. Od wielu lat prognozuje się, że w przyszłości będzie jednak odgrywać większą rolę, szczególnie w procesie fotosieciowania, ze względu na zdolność do polimeryzacji w obszarach, do których promieniowanie nie dociera. Pozwoliłoby to na sieciowanie grubszych warstw materiałów, znacznie wypełnionych czy o dużej zawartości pigmentów [12].

Szczególny przypadek stanowi CRP - kontrolowana/„żyjąca” polimeryzacja rodnikowa (*ang. Controlled Radical Polymerization*), z powodzeniem wykorzystana do otrzymywania polimerów o ściśle określonej masie cząsteczkowej i jej wąskim rozkładzie oraz o sprecyzowanej strukturze [14]. Do zapoczątkowania tego typu polimeryzacji również może zostać wykorzystane światło, wtedy mówi się o Photo CRP – kontrolowanej fotopolimeryzacji rodnikowej (*ang. Photocontrolled Radical Polymerization*) [15].

### 1.1. FOTOPOLIMERYZACJA RODNIKOWA

Fotoinicjowana polimeryzacja rodnikowa przebiega zgodnie z ogólnym schematem polimeryzacji rodnikowej. Występują w niej trzy podstawowe etapy:

I. *Inicjacja* – inicjator, pod wpływem promieniowania o określonej długości fali, ulega rozpadowi z wytworzeniem rodników. Następnie powstaje aktywna forma monomeru (forma „startowa”) w efekcie przeniesienia niesparowanego elektronu z rodnika na cząstkę monomeru [16]:

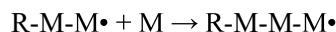
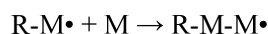


I - inicjator reakcji

R• - rodnik inicjujący polimeryzację

M – monomer

II. *Propagacja łańcucha* - utworzone centra aktywne reagują z kolejnymi cząsteczkami monomeru co prowadzi do szybkiego wzrostu makrorodników:



Czas przyłączenia 10000 cząsteczek monomeru do makrorodnika wynosi około 1s, przy czym znaczący wpływ na szybkość propagacji ma lepkość układu polimeryzacyjnego [7].

III. *Terminacja* - proces dezaktywacji rosnącego makrorodnika lub zakończenie łańcucha. Najczęściej przebiega na dwa sposoby, tj. dysproporcjonowania (przeniesienie atomu wodoru z jednego wzrastającego makrorodnika na drugi, z wytworzeniem dwóch nieaktywnych łańcuchów, z których jeden posiada wiązanie podwójne) lub rekombinacji (połączenie dwóch makrorodników ze sobą z wytworzeniem jednego łańcucha polimerowego). Zakończenie łańcucha może następować również na skutek przeniesienia łańcucha kinetycznego, oddziaływania z tlenem, działania inhibitorów czy reakcji z rodnikami powstającymi w procesie rozkładu inicjatora [16].

Należy zauważyć, że w układach fotopolimeryzujących, to głównie od fotoinicjatorów zależy szybkość polimeryzacji oraz barwa (zażółcenie) otrzymanego polimeru. Przy wyborze fotoinicjatora należy pamiętać, że jego pasmo absorpcji światła musi się pokrywać z długością fali świetlnej stosowanego emitera (lampy). Ważnymi czynnikami związanymi ze stosowaniem fotoinicjatorów jest ich rozpuszczalność w kompozycji polimerowej oraz generowanie produktów ubocznych, szkodliwych dla zdrowia (np. benzen) [7]. Najczęściej stosowanymi fotoinicjatorami polimeryzacji rodnikowej są: a) fotoinicjatory I typu, które ulegają  $\alpha$ - lub  $\beta$ -rozszczerpieniu w reakcji jednocząsteczkowej - benzoina i jej pochodne, ketale dibenzylu,  $\alpha$ -hydroksyalkilofenony,  $\alpha$ -aminoalkilofenony oraz tlenki acylofosfiny, b) fotoinicjatory II typu, generujące rodniki w obecności ko-inicjatora (zazwyczaj amin, tioli bądź alkoholi) - kamforochinon (CQ), benzofenon (BP) oraz tioksanton (TX) [17, 18].

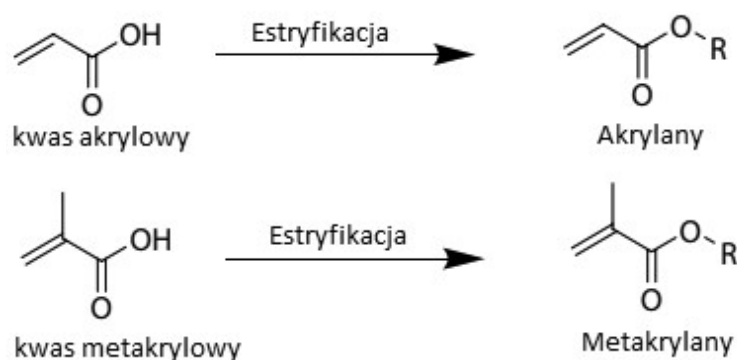
Na przebieg fotopolimeryzacji rodnikowej negatywny wpływ ma tlen. Może on wygaszać stany wzbudzone inicjatora, znacznie zmniejszając efektywność inicjowania. Ponadto tlen reaguje gwałtownie z rodnikami znajdującymi się na



atomie węgla (rodniki propagujące czy powstałe z rozpadu inicjatora) tworząc rodniki nadtlenowe. Procesy te mogą znacznie spowolnić polimeryzację lub nawet całkowicie ją zahamować. Aby zminimalizować niekorzystny wpływ tlenu, proces prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego. W przypadku fotosieciovania stosuje się także folie zabezpieczające, którymi nakrywa się naświetlane materiały aby wyeliminować dostęp tlenu [9].

## 2. FOTOPOLIMERYZACJA RODNIKOWA (MET)AKRYLANÓW

Poliakrylany otrzymywane są w wyniku polimeryzacji kwasu akrylowego, kwasu metakrylowego oraz ich estrowych pochodnych (rys. 2) – (met)akrylanów (estry kwasu akrylowego lub metakrylowego z alkoholami alifatycznymi bądź rozgałęzionymi o 1-18 atomach węgla).



Rysunek 2. Kwas (met)akrylowy oraz jego (met)akrylanowe pochodne (R: 1-18 atomów C)  
Figure 2. (Meth)acrylic acid and it's (meth)acrylate derivatives (R: 1-18 C atoms)

Monomery metakrylowe zawierają w swojej strukturze, w odróżnieniu od monomerów akrylowych, grupę metylową -CH<sub>3</sub> przy węglu  $\alpha$ . Obecność tej grupy w polimetakrylanach wpływa na ich twardość, sztywność oraz stabilność. Powoduje także ograniczenie możliwości rotacji makrocząsteczki, czego skutkiem są wyższe wartości temperatury zeszklenia polimetakrylanów - w stosunku do poliakrylanów posiadających taką samą grupę estrową w łańcuchu bocznym. Usztywnienie cząsteczki wywiera również wpływ na wyższą wytrzymałość na rozciąganie w stosunku do estrów kwasu akrylowego [19]. Początkowo poliakrylany stosowano głównie jako spoiwa w przemyśle farb i lakierów. W latach 30-tych ubiegłego wieku firma Röhm and Haas wprowadziła na rynek „szkło akrylowe” pod nazwą handlową „Plexiglas” [20]. Nazwano tak poli(metakrylan metylu) - transparentny, termoplastyczny polimer o stosunkowo wysokiej odporności mechanicznej, który łatwo można było formować. Dzięki swoim cechom znalazł zastosowanie jako substytut szkła i został najpopularniejszym i mającym największe znaczenie

techniczne polimerem wśród polimerów akrylowych. Z czasem poli(met)akrylany zaczęły także odgrywać coraz większą rolę w produkcji materiałów dentystycznych, tekstylnych czy klejów. Obecnie światowy rynek akrylanów wart jest miliardy dolarów amerykańskich [21]. Najszerszej stosowanymi układami fotopolimeryzującymi są te, które bazują na monomerach bądź oligomerach (met)akrylanowych. Wszystko za sprawą ich dużej reaktywności oraz możliwości otrzymywania materiałów o zróżnicowanych właściwościach poprzez łatwą modyfikację łańcucha estrowego. Na ogół proces polimeryzacji przebiega wolniej w przypadku metakrylanów aniżeli akrylanów, lecz tworzą one produkty o wyższej twardości. Najczęściej stosuje się monomery wielofunkcyjne, gdyż pozwalają one na otrzymanie wysokiego stopnia usieciowania produktu co przekłada się na jego właściwości, tj. dużą odporność chemiczną oraz termiczną [10].

Fotopolimeryzację (met)akrylanów można prowadzić na wiele sposobów np. na powierzchni – otrzymywanie powłok czy filmów [22, 23], w masie - w tym przeważający sposób to naświetlanie cienkich filmów, ciekłych mieszanin mono- lub oligomerów, rzadziej prowadzenie reakcji w reaktorze [24, 25], w emulsji [26, 27], frontalnie – aby uzyskać polimer o większej grubości poprzez naświetlanie jednostronne i propagację reakcji w głąb materiału wskutek powstającego ciepła [28, 29], w cieczach jonowych – które pozwalają na zwiększenie kontroli nad reakcją czy prowadzenie procesu w temperaturze pokojowej [30, 31], in situ – aby uzyskać materiały o zdefiniowanej mikrostrukturze [32, 33], in vivo – stosowane dla materiałów biomedycznych np. w terapiach antyrakowych [34, 35], w polu magnetycznym [36] czy poprzez kontrolowaną polimeryzację żyjącą, która stwarza ogromne możliwości otrzymywania polimerów o zaprojektowanych strukturach [37, 38].

## 2.1. FOTOPOLIMERYZACJA (MET)AKRYLANÓW W FILMIE

Fotopolimeryzacja cienkich warstw (met)akrylanowych odnosi się do procesu, w wyniku którego, za pomocą światła, warstwa światłoczułego preparatu (w postaci ciekłej) przekształcana jest w ciało stałe. Zazwyczaj wykorzystywany jest układ zawierający prepolimer bądź polimer, w którym w wyniku reakcji tworzą się połączenia (sieć) między łańcuchami makrocząsteczek co skutkuje uzyskaniem nierozpuszczalnego ciała stałego. Proces ten stosowany jest m.in. do sieciowania materiałów takich jak: powłoki lakiernicze, hydrożele, wypełnienia stomatologiczne, tusze drukarskie, czy kleje [39-42]. W kontekście materiałów powłokowych, fotopolimeryzacja odbierana jest więc jako nowoczesna metoda sieciowania. Proces ten jest bardzo efektywny - w ciągu sekundy (stosując lampę rtęciową, w warunkach przemysłowych) za pomocą światła, lepka ciecz zamieniana jest w ciało stałe. Jest to jednak proces wrażliwy na obecność tlenu. Inhibicja tlenowa znacząco wpływa na wierzchnią warstwę filmów (ok. 1-10  $\mu\text{m}$ ) oraz na

strukturę sieci, pod względem właściwości fizycznych, co potwierdzono przez niedawne badanie przy użyciu zaawansowanych technik charakterystyki powierzchni [43].

Fotopolimeryzację w filmie można prowadzić na wiele sposobów, w różnych układach i warunkach, np: a) kompozycje w systemie wodnym bądź rozpuszczalnikowym; b) kompozycje proszkowe [44]; c) sieciowane dualnie, światłem oraz termicznie [45]; d) indukowany światłem proces zol-żel pozwalający na otrzymywanie hybrydowych struktur organiczno-nieorganicznych [46]; e) otrzymywanie współprzenikających się sieci polimerowych (IPNs) czy hydrożeli o strukturze IPN [47, 48]; f) układy nanokompozytowe, również z generowanymi nanocząstkami *in situ* podczas naświetlania materiału, pozwalające na poprawę bądź nadaniu matrycy zupełnie nowych właściwości [49, 50]; g) systemy redoks indukowane światłem, które pozwalają na sieciowanie grubych (nawet 8mm) i/lub pigmentowanych powłok [51].

Typowe kompozycje fotosieciowalne przeważnie są bezrozsączalnikowe, a w ich skład wchodzi [11]:

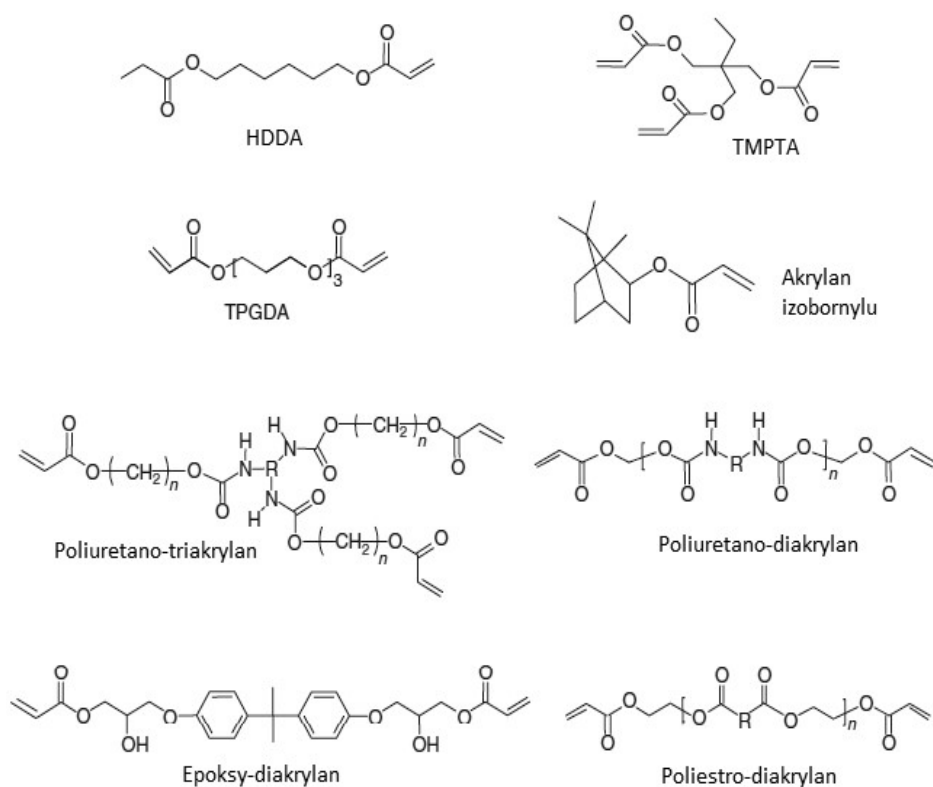
- oligomery (ok. 70% wag.) – główne składniki, nadają produktowi polimeryzacji podstawowe właściwości fizykochemiczne
- rozcieńczalniki reaktywne (ok. 25% wag.)- monomery o małej lepkości dodawane w celu obniżenia lepkości kompozycji oraz poprawienia gęstości sieciowania poprzez zwiększenie ilości wiązań podwójnych w układzie
- fotoinicjator lub układ fotoinicjatorów (ok. 5% wag.)
- inne dodatki– np. środki powierzchniowo czynne, dodatki reologiczne, fotostabilizatory, środki dyspergujące, barwniki, uniepalniacze, plastyfikatory, nanocząstki itp.

Kompozycję fotoreaktywną należy wymieszać, nanieść w postaci cienkiej warstwy, a następnie naświetlić promieniowaniem o odpowiedniej długości fali. Reakcje fotopolimeryzacji filmów akrylanowych są obecnie ograniczone do stosunkowo cienkich warstw (zazwyczaj do 50  $\mu\text{m}$ ), dla których penetracja światłem jest wystarczająco wysoka aby zapewnić szybkie i skuteczne utwardzanie. Dla grubszych warstw i/ lub w obecności wypełniaczy, pigmentów czy w rozproszonych mediach, przenikanie światła nie jest wystarczające, aby zapewnić dogłębny i wydajny proces polimeryzacji.

Fotopolimeryzacja grubych warstw (ok. 1 cm) może być przeprowadzona przy zastosowaniu specjalnych systemów inicjujących reakcję. Opracowywane są nowe układy fotoinicjatorów, które będą reagowały na fale o długościach lepiej penetrujących kompozycję, bądź które będą w stanie powodować powstawanie centrów aktywnych *in situ*. Przewiduje się, że w ciągu najbliższych 10-15 lat, wdrożenie opracowanych strategii dotyczących penetracji grubszych warstw rozszerzy zastosowania fotopolimeryzacji na zupełnie nowe klasy produktów

w dziedzinach stomatologii, kompozytów, druku 3D, biomateriałów oraz produkcji tworzyw sztucznych [52].

Przykładowe monomery lub oligomery akrylanowe, często używane w kompozycjach fotoutwardzalnych przedstawiono na rys. 3. Różnice w lepkości tych składników są znaczące, np. diakrylan heksanodiolu (HDDA) - 10 mPa·s, diakrylan glikolu tripropylenowego (TPGDA) - 15 mPa·s, triakrylan trimetylopropanu (TMPTA) - 115 mPa·s, poliestry akrylanowe - 0,5÷50 Pa·s, epoksyakrylany - 7,5÷25 Pa·s, uretanoakrylany - 3,5÷45 Pa·s. Związki akrylanowe czasem posiadają uciążliwe, nieprzyjemne zapachy i mogą wykazywać właściwości drażniące skórę [43].



Rysunek 3. Przykładowe monomery i oligomery stosowane w akrylanowych kompozycjach fotoutwardzalnych

Figure 3. Exemplary monomers and oligomers used in acrylate photocurable compositions

## 2.2. FOTOPOLIMERYZACJA (MET)AKRYLANÓW W MASIE

Na drodze fotopolimeryzacji w masie otrzymuje się surowce bądź półprodukty, które mogą być wykorzystane jako spoiwa do produkcji farb, lakierów czy klejów.

Takie półprodukty określane są w patentach jako syropy polimerowe. Są roztworami uzyskanych polimerów pozostałych w (nie przereagowanych) monomerach [53]. Główne wady tej metody to: duży wzrost temperatury układu (silnie egzotermiczna reakcja, brak rozpuszczalnika) oraz powstawanie frakcji żelu czy już wcześniej wspomniana inhibicja tlenowa [21, 54]. Jednak brak rozpuszczalnika jest również czynnikiem, który pozwala nazywać tę metodę proekologiczną, a uzyskiwany syrop może być gotowym produktem do sieciowania i aplikacji (ewentualnie po wymieszaniu z dodatkami).

Doniesień literaturowych odnośnie fotopolimeryzacji w masie prowadzonej w reaktorach jest stosunkowo niewiele, a informacje odnośnie otrzymanyh produktów, w zależności od źródła potrafią się znacząco od siebie różnić - bądź są niepełne. Proces fotopolimeryzacji w masie prowadzony jest w reaktorach, które przepuszczają promieniowanie UV-Vis (zwykle szklanych) w obecności gazu obojętnego (najczęściej azotu lub argonu), bez użycia rozpuszczalnika. Dostępne są na rynku także reaktory szklane z koncentrycznie umieszczonym źródłem promieniowania. Takie reaktory mogą jednak sprawiać wiele trudności technicznych. W przypadku uzyskania produktu o wyższej lepkości pojawiają się problemy z mieszaniem, odbieraniem produktu czy oczyszczeniem reaktora. W przypadku uzyskania usieciowanej, nierozpuszczalnej frakcji polimeru podczas reakcji wyczyszczenie takiego reaktora mogłoby okazać się niemal niewykonalne.

Fotopolimeryzacji w masie poddaje się monomery bądź roztwory polimerów/oligomerów w monomerach. Według patentu firmy LG Chem [55], proces prowadzony jest do konwersji ok. 4-20% przy zastosowaniu promieniowania o irradiancji ok  $40\text{mW/cm}^2$ , w obecności gazu obojętnego zawierającego 10-30% objętości tlenu. Reakcję prowadzono 5min. uzyskując syrop o lepkości na poziomie 1 - 100 Pa·s w temperaturze ok. 20°C. Inny patent, należący do Francuskiego koncernu Arkema, zawiera opis otrzymywania syropu poprzez fotopolimeryzację mieszaniny poli (metakrylanu metylu) rozpuszczonego w metakrylanie metylu. Proces rozpoczynano w temperaturze pokojowej, trwał w zależności dla różnych układów od 40 min. do 24 h. Produkt charakteryzował się lepkością na poziomie 100-1000 mPa·s w temperaturze 25°C. Nie podano jednak osiągniętej konwersji. Według wynalazku, uzyskany syrop polimerowy może służyć do impregnacji różnego rodzaju włókien bądź mat [56]. Z opisu wynalazku US4141806 znany jest sposób fotopolimeryzacji w masie nienasyconych monomerów, tj. estrów kwasu akrylowego lub metakrylowego w obecności fotoinicjatora (pochodne benzoiny, acetofenonu oraz benzofenonu) w ilości 0-10% wag. Proces może być prowadzony w sposób ciągły lub nieciągły z użyciem lampy zanurzeniowej lub zewnętrznej otaczającej reaktor. Konwersja monomerów wynosiła ok. 40-90%. Wytworzone polimery po modyfikacji odpowiednimi związkami sieciującymi lub/oraz pigmentami mogą być stosowane jako lakiery [57].

W latach 2014-2017 kilka artykułów naukowych dotyczących otrzymywania spoiw klejowych na drodze fotopolimeryzacji w masie opublikowali naukowcy z Korei Południowej (Seung-Suk Baek wraz z współpracownikami) [58-62]. Badacze podają, iż procesy prowadzono w szklanych kolbach w atmosferze azotu (po 30 min. przemywania mieszaniny). Stosowano mieszadło mechaniczne, a proces prowadzono aż do uzyskania produktów o odpowiedniej lepkości. Źródłem światła była lampa UV marki Philips o mocy 18 W. Kopolimery, które otrzymano posłużyły do wytworzenia materiałów samoprzylepnych.

W Międzynarodowym Laboratorium Klejów i Materiałów Samoprzylepnych Instytutu Technologii Chemicznej Organicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie prowadzone są badania nad fotopolimeryzacją w masie funkcyjnych (met)akrylanów z przeznaczeniem na spoiwa klejowe lub powłoki lakiernicze [24].

### UWAGI KOŃCOWE

Pomimo, że proces fotopolimeryzacji jest znany i wykorzystywany w przemyśle od ok. 70 lat to technologia UV wciąż dynamicznie się rozwija i znajduje coraz więcej zastosowań stwarzając ogrom możliwości naukowcom i przemysłowcom. Szybki i ciągły rozwój tej dziedziny spowodowany jest m.in. tym, że należy ona do tzw. „zielonych technologii” przyjaznych środowisku, poprzez możliwość wykluczenia lotnych związków organicznych, zastosowanie surowców odnawialnych oraz możliwość prowadzenia procesu w temperaturze pokojowej przy zastosowaniu konwencjonalnych źródeł światła (np. lampy LED) czy słońca. Szczególną rolę jako monomery w tych procesach odgrywają od wielu lat met(akrylany) ze względu na wysoką reaktywność, dostępność na rynku oraz możliwość otrzymywania materiałów o zróżnicowanych cechach użytkowych.

Pomimo iż polimeryzacja indukowana światłem kojarzona jest głównie z sieciowaniem, a jej głównym celem jest uzyskiwanie cienkich warstw materiałów polimerowych, to od niedawna z powodzeniem stosowana jest również do wytwarzania prepolimerów w postaci syropów polimerowych. Uzyskane syropy, mogą być dalej modyfikowane różnymi dodatkami i stanowią gotową fotosieciowalną kompozycję, z której można otrzymać kleje (w postaci ciekłej lub jako filmy) oraz lakiery.

### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. Scheirs, Historical Overview of Styrenic Polymers, Modern Styrenic Polymers: Polystyrene and Styrenic Copolymers. Edit. by J. Scheirs and D. B. Priddy 2003.
- [2] Patent US 2610120A, Photosensitization of polymeric cinnamic acid esters.
- [3] Patent US 2760863A, Photographic preparation of relief images.
- [4] A. B. Scranton, C. N. Bowman, R. W. Peiffer. Photopolymerization: fundamentals and application, ACS symposium series, 673, Waszyngton, 1997.

- [5] X. Pan, N. Malhotra, S. Dadashi-Silab, K. Matyjaszewski, A Simplified Fe-Based PhotoATRP Using Only Monomers and Solvent, *Macromol. Rapid Commun.* 2017, **38**, 1600651.
- [6] C. Decker, Photoinitiated crosslinking polymerisation, *Prog. Polym. Sci.* 1996, **21**, 593.
- [7] J. Pączkowski, *Fotochemia polimerów: teoria i zastosowanie*, Toruń, 2003.
- [8] J. G. Drobny, *Radiation Technology for Polymers*, CRC Press, Boca Raton, 2010.
- [9] Y. Yagci, S. Jockusch, N. J. Turro, Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities, *Macromol.* 2010, **43**, 6245.
- [10] E. Andrzejewska, A. Marcinkowska, M. Podgórska, I. Stępnik, M. Sądej, Fotopolimeryzacja: nowe badania, nowe materiały, *Polimery* 2009, **54**, 327.
- [11] I. V. Khudyakov, Fast photopolymerization of acrylate coatings: Achievements and problems, *Prog. Org. Coat.* 2018, **121**, 151.
- [12] P. Glöckner, T. Jung, S. Struck, K. Studer, *Radiation Curing for Coatings and Printing Inks*, Vincentz Network, Hannover, 2008.
- [13] M. Sangermano, I. Roppolo, A. Chiappone, *New Horizons in Cationic Photopolymerization*, *Polymers* 2018, **10(2)**, 136.
- [14] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives, *Prog. Polym. Sci.* 2007, **32**, 93.
- [15] M. Chen, M. Zhong, J.A. Johnson, *Light-Controlled Radical Polymerization: Mechanisms, Methods and Applications*, *Chem. Rev.* 2016, **116(17)**, 10167.
- [16] Z. Florjańczyk, S. Penczek, *Chemia Polimerów (tom I)*, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2002.
- [17] W. A. Green, *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*, CRC Press 2010, 86.
- [18] J. Seguro, S. N. Allena, M. Edge, A. McMahon, S. Wilson, Photoyellowing and discolouration of UV cured acrylated clear coatings systems: influence of photoinitiator type, *Polym. Degrad. Stab.* 1999, **64(1)**, 39.
- [19] R. V. Slone, *Methacrylic Ester Polymers in Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2010.
- [20] C. E. Carraher, Jr, *Introduction to Polymer Chemistry Fourth Edition*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2017, **7**, 271.
- [21] J. Vandenberg, T. Junkers, *Polyacrylates*, O. Olabisi, K. Adewale (Eds.), *Handbook of Thermoplastics (2nd ed.)*, CRC Press, Boca Raton, 2016, 169-192.
- [22] Z. Czech, A. Kowalczyk, J. Kabatc, J. Świdorska, Photoreactive UV-crosslinkable solvent-free acrylic pressure-sensitive adhesives containing copolymerizable photoinitiators based on benzophenones, *Eur. Polym. J.* 2012, **48(8)**, 1446.
- [23] D. Prządka, A. Marcinkowska, E. Andrzejewska, POSS-modified UV-curable coatings with improved scratch hardness and hydrophobicity, *Prog. Org. Coat.* 2016, **100**, 165.
- [24] P. Bednarczyk, K. Gziut, A. Kowalczyk, Preparation and properties of urethane acrylate varnishes obtained by bulk photopolymerization, *Przem. Chem.* 2018, **97(11)**, 1000.
- [25] N. S. Allen, M. Edge, A. R. Jasso, T. Corrales, M. Tellez-Rosas, Control of stereoregularity in poly(methyl methacrylate) by photoinitiated polymerization, *J. Photochem. Photobiol. A* 1997, **102(2-3)**, 253.
- [26] F. Jasinski, P. B. Zetterlund, A. M. Braun, A. Chemtob, Photopolymerization in dispersed systems, *Prog. Polym. Sci.* 2018, **84**, 47.
- [27] K. Jain, J. Klier, A. B. Scranton, Photopolymerization of butyl acrylate-in-water microemulsions: Polymer molecular weight and end-groups, *Polymer*, 2005, **46(25)**, 11273.
- [28] Y. Cui, J. Yang, Z. Zeng, Z. Zeng, Y. Chen, Monitoring frontal photopolymerization by electroresistance, *Eur. Polym. J.* 2007, **43(9)**, 3912.
- [29] C. Nason, Todd Roper, C. Hoyle, J. A. Pojman, UV-Induced Frontal Polymerization of Multifunctional (Meth)acrylates, *Macromol.* 2005, **38**.
- [30] E. Andrzejewska, Photoinitiated polymerization in ionic liquids and its application, *Polym. Int.*, 2017, **66**, 366.

- [31] E. Andrzejewska, M. Podgorska-Golubska, I. Stepniak, M. Andrzejewski, Photoinitiated polymerization in ionic liquids: Kinetics and viscosity effects, *Polymer* 2009, **50**(9), 2040.
- [32] S. Turri, M. Levi, E. Emilietri, R. Suriano, R. Bongiovanni, Direct Photopolymerisation of PEG Methacrylate Oligomers for an Easy Prototyping of Microfluidic Structures, *Macromol. Chem. Phys.* 2010, **211**(8), 879.
- [33] P. J. LeValley, B. Noren, P. M. Kharkar, A. M. Kloxin, J. C. Gatlin, J. S. Oakey, Fabrication of Functional Biomaterial Microstructures by in Situ Photopolymerization and Photodegradation, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2018, **4**, 3078.
- [34] C. Guo, X. Qu, N. Rangaswamy, B. Leehy, C. Xiang, D. Rice, A murine glaucoma model induced by rapid in vivo photopolymerization of hyaluronic acid glycidyl methacrylate, *PLOS ONE* 2018, **13**(6), e0196529.
- [35] M. Zhao, F. Danhier, C. Bastiancich, N. Joudiou, L. Pallavi, G. N. Tsakiris, B. Gallez, A. des Rieux, A. Jankovski, J. Bianco, V. Pr at, Post-resection treatment of glioblastoma with an injectable nanomedicine-loaded photopolymerizable hydrogel induces long-term survival, *Int. J. Pharm.* 2018, **548**(1), 522.
- [36] I. V. Khudyakov, N. Arsu, S. Jockusch, N. J. Turro, Magnetic and spin effects in the photoinitiation of polymerization, *Des. Monomers Polym.* 2003, **6**(1), 91.
- [37] M. A. Tasdelen, M. Ciftci, Y. Yagci, Visible Light Induced Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromol. Chem. Phys.* 2012, **213**(13), 1391.
- [38] K. Borska, D. Moravcikova, J. Mosnacek, Photochemically Induced ATRP of (Meth)Acrylates in the Presence of Air: The Effect of Light Intensity, Ligand, and Oxygen Concentration, *Macromol. Rapid Commun.* 2017, **38**(13), 1600639.
- [39] P. Bednarczyk, M. Pawlikowska, Z. Czech, Primers used in UV-curable nail varnishes, *Int. J. Adhes. Adhes.* 2017, **74**, 177.
- [40] Z. Czech, A.K. Antosik, P. Bednarczyk, UV-crosslinkable photoreactive self-adhesive hydrogels based on acrylics, *Pol. J. Chem. Tech.* 2016, **18**(2), 126.
- [41] A. Mozelewska, P. Bednarczyk, Z. Czech, Wpływ krotności sieciowania UV na waściwości akrylanowych klejów samoprzylepnych, *Przem. Chem.* 2018, **1**(9), 149.
- [42] Y. Feng, Q. Deng, J. Hu, C. Peng, Q. Wu, Z. Xu, Study on gel weight fraction of ultraviolet-cured acrylic adhesives, *Chem. Pap.* 2019, **73**(2), 517.
- [43] M. Sangermano, A. Chiolerio, G. Marti, P. Martino, UV Cured Acrylic Conductive Inks for Microelectronic Devices, *Macromol. Mat. Eng.* 2013, **298**(6), 607.
- [44] J. P. Fouassier, J. Lalev e, Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [45] V. Maurin, C. Croutx -Barghorn, X. Allonas, Photopolymerization process of UV powders. Characterization of coating properties, *Prog. Org. Coat.* 2012, **73** (2–3), 250
- [46] M. Sarrafi, B. Kaffashi, S. Bastani, Investigation of cure advancement in dual-cure polyurethane-acrylate coatings over metal substrates, *J. Coat. Technol. Res.* 2018, **15**(3), 527
- [47] M. Mohsenia, S. Bastaniab, A. Jannesari, Influence of silane structure on curing behavior and surface properties of sol–gel based UV-curable organic–inorganic hybrid coatings, *Prog. Org. Coat.* 2014, **77**(7), 1191.
- [48] A. Mougharbel, J. Mall gol, X. Coqueret, Diffusion Behavior of Isobornyl Acrylate into Photopolymerized Urethane Acrylate Films: Influence of Surface Oxidation during Curing, *Langmuir* 2009, **25**(17), 9831.
- [49] Z. Sadakbayeva, M. Duškova-Smrčkova, A. Šturcova, J. Pflieger, K. Dušek, Microstructured poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/poly(glycerol monomethacrylate) interpenetrating network hydrogels: UV-scattering induced accelerated formation and tensile behaviour, *Eur. Polym. J.* 2018, **101**, 304.
- [50] V. E. Podasca, A. L. Chibac, T. Buruiana, E. C. Buruiana, Impact of ZnO and ZnO/Ag nanoparticles on the photocatalytic activity of photopolymerized films, *J. Coat. Tech. Res.* 2016, **1**.



- [51] V. Melinte, A. Chibac, T. Buruiana, E. C. Buruiana, Hybrid nanocomposites prepared by in situ photopolymerization using photoinitiator-modified montmorillonite, *Prog. Org. Coat.* 2017, **104**, 125.
- [52] P. Garra, F. Dumur, D. Gigmes, A. Al Mousawi, F. Morlet-Savary, C. Dietlin, J. P. Fouassier, J. Lalevée, Copper (Photo)redox Catalyst for Radical Photopolymerization in Shadowed Areas and Access to Thick and Filled Samples, *Macromol.* 2017, **50(10)**, 3761.
- [53] P. Garra, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, F. Dumur, D. Gigmes, J. P. Fouassier, J. Lalevée, Photopolymerization processes of thick films and in shadow areas: a review for the access to composites *Polym. Chem.* 2017, **8**, 7088.
- [54] N. Ballard, J. M. Asua, Radical polymerization of acrylic monomers: An overview, *Prog. Polym. Sci.* 2018, **79**, 40.
- [55] Patent US 10131728B2, Acrylic syrup preparation method and acrylic syrup.
- [56] Patent EP 2989132B1, Liquid (meth) acrylic syrup it's method of polymerization, use and molded article obtained thereof.
- [57] Patent US 4141806A, Bulk photo polymerization process for esters of acrylic and methacrylic acids.
- [58] S. S. Baek, S. J. Jang, S. W. Lee, S. H. Hwang, Effect of Chemical Structure of Acrylate Monomer on the Transparent Acrylic Pressure Sensitive Adhesives for Optical Applications, *Polym. Kor.* 2014, **38(5)**, 682.
- [59] S. S. Baek, S. J. Jang, S. H. Hwang, Preparation and adhesion performance of transparent acrylic pressure sensitive adhesives: effects of substituent structure of acrylate monomer, *Int. J. Adhes. Adhes.* 2016, **64**, 72.
- [60] S. S. Baek, S. H. Hwang, Preparation and adhesion performance of transparent acrylic pressure-sensitive adhesives containing menthyl acrylate, *Polym. Bull.* 2016, **73(3)**, 687.
- [61] S. S. Baek, S. H. Hwang, Eco-friendly UV-curable pressure sensitive adhesives containing acryloyl derivatives of monosaccharides and their adhesive performances, *Int. J. Adhes. Adhes.* 2016, **70**, 110.
- [62] S. S. Baek, S. J. Jang, S. H. Hwang, Construction and adhesion performance of biomass tetrahydro-geraniol-based sustainable/transparent pressure sensitive adhesives, *J. Ind. Eng. Chem.* 2017, **53(25)**, 429.

Praca wpłynęła do Redakcji 28 marca 2019 r.