

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1967

УДК 66.095.265 : 678.744

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОИНИЦИРОВАНИЯ В ЧАСТИЧНО ОТВЕРЖДЕННЫХ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТАХ *

B. P. Смирнов, A. И. Малахов

В одном из предыдущих сообщений [1] нами был предложен метод исследования констант скорости распада (k_d) и инициирования (k_i) и определения эффективности ($f = k_i / k_d$) некоторых термоинициаторов в не полностью отверженных стеклах олигоэфиракрилатов (ОЭА) путем регистрации кинетики накопления радикалов на спектрометре ЭПР. Применение этой методики для исследования фотоинициаторов связано с рядом трудностей, вызванных неравномерностью распределения света в образце. Неравномерность распределения света обусловливает градиент скорости инициирования по длине реакционной ячейки. В случае жидкофазных процессов неравномерность освещения легко снимается путем перемешивания реакционной массы, в случае же твердых тел (стеклообразные полимеры ОЭА) осуществить перемешивание не представлялось возможным. Поэтому нам пришлось разработать ряд специальных экспериментальных и расчетных приемов, совокупность которых позволила вычислить величины ряда параметров процесса фотоинициирования.

Обоснование метода. Если принять, что скорость распада фотоинициатора пропорциональна интенсивности света в данной точке кюветы, то зависимость скорости инициирования от толщины кюветы можно выразить уравнением:

$$w_i(l_x) = 10^3 Y_0 \phi f \chi [I_0] \exp \{-[I_0] l_x \chi\}, \quad (1)$$

где l_x — толщина поглощающего слоя (см); Y_0 — интенсивность света (эйнштейн) при $l_x = 0$; ϕ — квантовый выход распада фотоинициатора; χ — коэффициент мольного поглощения ($\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$); $[I_0]$ — концентрация фотоинициатора; 10^3 — коэффициент ($\text{см}^3/\text{л}$), обеспечивающий размерность w_i ($\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$). Но так как метод, описанный в работе (1), основан на регистрации полимерных радикалов во всем объеме кюветы, то данным методом можно определить лишь среднюю скорость инициирования. В случае, определяемом уравнением (1), средняя скорость инициирования может быть представлена как

$$\langle w_i \rangle_{cp} = \frac{10^3 Y_0 \phi f}{l} (1 - \exp \{-[I] \chi l\}), \quad (2)$$

где l — толщина кюветы (см). Для упрощения (2) можно воспользоваться свойствами функции $(1 - e^{-x})$. При $x \leqslant 0,23$ с точностью до нескольких процентов $(1 - e^{-x}) = x$, а при $x \geqslant 2,3 - (1 - e^{-x}) = 1$. Таким образом, при значениях

$$[I] \chi l \leqslant 0,23, \quad (3)$$

* 11-е сообщение из серии «Полимеризация в сильно вязких средах и трехмерная полимеризация».

уравнение (2) может быть представлено как

$$\langle w_i \rangle_{\text{ср}} \simeq 10^3 Y_0 \varphi \chi f [I], \quad (4)$$

которое по существу идентично уравнению мономолекулярного распада:

$$w_i = k_d f [I], \quad (5)$$

где

$$k_d = 10^3 Y_0 \varphi \chi \text{ сек}^{-1}.$$

Из уравнения (5) следует, что при концентрациях фотоинициатора, удовлетворяющих условию (3), применим весь расчетный аппарат, приведенный в работе (1), который позволяет рассчитать k_d и f по зависимости концентрации радикалов — времени. В случае фотохимического инициирования при выполнении условия (3) можно определить относительный квантовый выход распада различных фотоинициаторов, равный

$$\Phi_{1,i} = \frac{\varphi_i}{\varphi_1} = \frac{k_d^{(i)} \chi_i}{\chi_i \cdot k_d^{(1)}} \quad (\text{при } Y_0^{(i)} = Y_0^{(1)}), \quad (6)$$

и абсолютный квантовый выход φ_i , если известны величины φ_1 или Y_0 .

Заметим, однако, что расчеты k_d в работе [1] выполнены в предположении, что за время установления псевдостационарного режима расход инициатора не слишком велик.

При фотохимическом инициировании в условиях умеренно низких температур может реализоваться случай, когда инициатор практически полностью расходуется в существенно-нестационарный период. Естественно, что в этом случае расчетный аппарат [1] не пригоден для определения k_d и f . Тем не менее, и при существенно-нестационарном режиме можно показать, что все кинетические параметры фотоинициирования могут быть рассчитаны из зависимости $[R] — t$.

Кинетическое уравнение для инициированной радикальной полимеризации с учетом расхода инициатора

$$\frac{d[R]}{dt} = k_d f [I_0] e^{-k_d t} - k_t [R]^2 \quad (7)$$

(где $[R]$ — концентрация полимерных радикалов, моль/л; k_t — константа скорости обрыва цепи, л/моль⁻¹·сек⁻¹) подробно рассмотрено в [3]. В общем виде уравнение (7) представляет частный случай уравнения Риккатти [5]. Одно из асимптотических решений уравнения (7) при $U < 1$

$$[R] = \frac{k_d}{4k_t} \cdot \frac{U_0^2 - U_t^2}{1 - \frac{1}{2} U_0^2 \ln \frac{1}{2} U_t}, \quad (8)$$

где

$$U_t = 2 \left(\frac{f[I_0] k_t}{k_d} \right)^{1/2} e^{-\frac{k_d t}{2}} \quad \text{и} \quad U_0 = U_{(t=0)}. \quad (9)$$

Оценка величины U_0 по данным настоящей работы (см. таблицу) и [4], дает для $25^\circ U_0 \simeq 10^{-1} < 1$.

Таким образом, уравнение (8) оказывается удачным приближением применительно к рассматриваемому нами случаю фотоинициирования в стеклах ОЭА. Далее, принимая во внимание, что

$$U_t^2 = U_0^2 e^{-k_d t} \quad \text{и} \quad U_t, U_0 < 1$$

и пренебрегая членом $1/4 U_0^2 \ln (1/U_0^2)$ в знаменателе, преобразуем уравнение (8) в

$$[R_t] = \frac{k_d}{4k} \cdot \frac{U_0^2 (1 - e^{-k_d t})}{1 - \frac{1}{4} U_0^2 k_t t}. \quad (10)$$

Подстановка в уравнение (10) значений U_t и U_0 дает

$$[R_d] = f[I_0] \frac{1 - e^{-k_d t}}{1 - f[I_0] k_t t}. \quad (11)$$

В период времени, определяемый условием $f[I_0] k_t t \ll 1$ или

$$t_1 \leq 10^{-1}/f[I_0] k_t, \quad (12)$$

рекомбинацией радикалов можно пренебречь. В этом интервале времени величины f и k_d могут быть вычислены из аноморфоз $\lg d[R]/dt - t$.

Эффективность инициирования и константа скорости распада бензила в частично отверженном ОЭА типа МБ
 $[I_0] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

| Температура, °C | $k_d \cdot 10^3$, сек ⁻¹ | $f \cdot 10^2$ |
|-----------------|--------------------------------------|----------------|
| 25 | $3,06 \pm 0,18$ | $9,8 \pm 0,5$ |
| 50 | $2,99 \pm 0,16$ | $9,4 \pm 0,6$ |

Дифференцируя уравнение (11) по t , легко показать, что наклон этих аноморфоз $\text{tg}\varphi = k_d$, а отсечение на оси ординат $\lg (d[R]/dt)_{t=0}$ равно $\lg k_d [I_0] f$. Образец подобного рода обработки данных приведен на рис. 1 (величина $d[R]/dt$ получена графическим дифференцированием зависимостей $[R] - t$).

Еще более упрощается обработка экспериментальных данных, если

инициатор практически полностью расходуется в период t_1 . Условие практически полного распада инициатора означает, что в уравнении (11) экспоненциальный член $(1 - e^{-k_d t}) \approx 1$. По упомянутому выше свойству экспоненциальной функции это условие реализуется при $k_d t \leq 2,3$. В сочетании с уравнением (12) это дает верхний и нижний пределы t_1 :

$$2,3/k_d \leq t_1 \leq 10^{-1}/f[I_0] k_t. \quad (13)$$

Левая часть неравенства (13) является условием практически полного израсходования инициатора, правая часть того же неравенства показывает условия, в которых можно пренебречь рекомбинацией радикалов. Таким образом выполнение неравенства (13) как раз соответствует случаю практически полного израсходования инициатора в существенно-нестационарный период. В интервале t_1 уравнение (11) с точностью до нескольких процентов может быть представлено приближенным выражением

$$[R_\infty] = f[I_0], \quad (14)$$

где $[R_\infty]$ — предельная концентрация радикалов, накопленных за t_1 . Из уравнения (14) можно легко определить $f = [R_\infty]/[I_0]$. Величина k_d может быть определена, если использовать другое приближенное выражение для уравнения (11):

$$[R_t] = f[I_0] k_d t, \quad (15)$$

справедливое при условии

$$t_2 \leq 0,23/k_d. \quad (16)$$

Таким образом k_d может быть найдено совместным решением уравнений (14) и (15), или графически из зависимости $[R] - t$. При графическом решении используется то обстоятельство, что касательная к кинетической кривой в координатах $[R] - t$ при $t = 0$ описывается уравнением (15). Временная координата t' точки пересечения касательной с прямой $[R] = [R_\infty]$ удовлетворяет простому выражению

$$k_d = 1/t'. \quad (17)$$

Заметим также, что для экспериментального определения f и k_d совершенно необязательна съемка полной кинетической кривой $[R] - t$ от $t = 0$ до $t = t_1$. Вполне достаточно снять лишь начальный участок $t > t_2$ и конечную концентрацию $[R_\infty]$ при $t = t_1$. Образец подобного рода обработки экспериментальных данных приведен на рис. 2.

Температурная зависимость f может быть определена из ряда уравнений (14) для различных температур. Уравнение (14) не содержит других членов, кроме f , зависящих от температуры. При определении температурной зависимости k_d по уравнению (15) следует иметь в виду, что выражение для $k_d = 10^3 Y_0 \varphi \chi$ содержит члены φ и χ , каждый из которых может меняться с температурой. Однако температурная зависимость φ

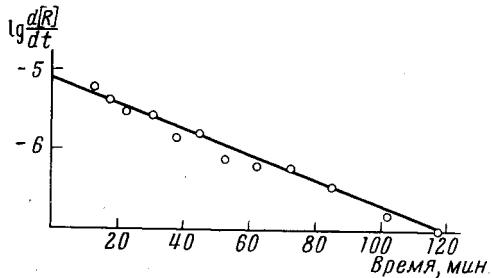


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $lg \frac{d[R]}{dt} - t$, полученная графическим дифференцированием кинетической кривой (рис. 2) ОЭА типа МБ, $\Gamma = 56\%$, 25° , инициатор — бензил, Γ — глубина превращения

Рис. 2. Кинетика накопления радикалов в ОЭА типа МБ ($\Gamma = 56\%$, 25° , инициатор — бензил, $5 \cdot 10^{-3}$ мол/л; t_1 , t_2 , t' — см. в тексте)

может быть найдена, если воспользоваться другим приближенным решением для уравнения (2), справедливым при условии

$$[I] \chi l \geqslant 2,3, \quad (18)$$

$$\langle w_i \rangle_{cp} = 10^3 Y_0 \varphi f / l. \quad (19)$$

По физическому смыслу условие (19) соответствует случаю полного поглощения света в реакционной ячейке и позволяет определить температурную зависимость φ , если известна температурная зависимость f .

Подводя итог сказанному, можно отметить, что совокупность вышеизложенных экспериментальных и расчетных методов дает возможность определить следующие параметры процесса фотохимического инициирования: а) абсолютную величину, энергию активации и предэкспонент эффективности инициирования; б) относительные величины квантового выхода для ряда фотоинициаторов; в) энергию активации квантового выхода; г) энергию активации коэффициента мольного поглощения.

Методика эксперимента. Приготовление образцов. С целью расширения интервала температур, в котором возможно использование существенно-нестандартного режима, нами был выбран ОЭА типа МБ (диметакрилат бутандиола), об разующий весьма «жесткие» полимеры, хорошо стабилизирующие макрорадикалы.

Используемый олигомер очищали последовательным пропусканием через три колонки — с активированным углем, силикагелем и окисью алюминия, работающими в кинетическом режиме. Полноту очистки контролировали путем спектрофотометрирования и кинетическим способом (по начальной скорости полимеризации). Очищенный олигомер с введенным инициатором разливали в стандартные ампулы и вакуумировали 1 час при 10^{-3} мм. Затем приготовленные ампулы отшивали и производили предварительную полимеризацию на дневном свете. Опытами с двух- и трехкратной предварительной экспозицией с последующим определением скорости инициирования было показано, что расход инициатора в период предварительной полимеризации пре небрежимо мал.

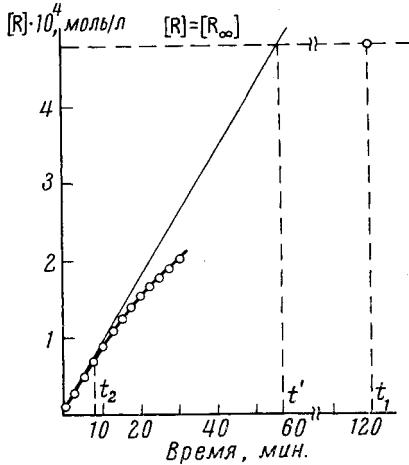


Рис. 2

Инициатор. В качестве инициатора был использован бензил. С целью проверки критерии, применяемых при расчете экспериментальных данных, был снят спектр поглощения спиртового раствора бензила и рассчитаны соответствующие значения $\epsilon = 0,434 \chi$ как функции длины волны (рис. 3, кривая 1). Стекло, использованное нами для ампул, обладает существенным пропусканием лишь с $\lambda = 320 \text{ мкм}$ (спектр поглощения стекла в единицах [I] в приведен на кривой 2, рис. 3). Инициирование производили светом ртутнокварцевой лампы типа ДРШ (спектр излучения — на рис. 3, кривая 3). Сопоставление данных рис. 3 показывает, что для оценки критерия (3) можно было ограничиться значением χ при $\lambda = 366 \text{ мкм}$. Эта длина волны соответствует наиболее коротковолновому максимуму излучения, еще пропускаемому стеклом. Можно видеть, что для остальных пропускаемых максимумов излучения величина χ значительно меньше, чем для $\lambda = 366 \text{ мкм}$. Поэтому, если критерий (3) будет выполняться для этой длины волн, то выполнение его для больших длин волн вполне очевидно. Было показано, что условию (3) удовлетворяют в

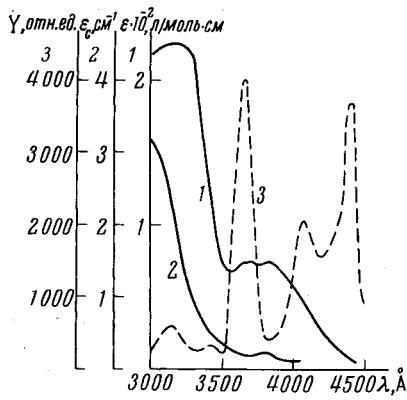


Рис. 3

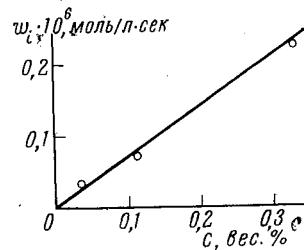


Рис. 4

Рис. 3. Спектры поглощения (1) бензила (2) и молибденового стекла (3) и спектр излучения ртутнокварцевой лампы типа ДРШ (3)

Рис. 4. Зависимость скорости накопления радикалов (w_i) от концентрации фотоинициатора (c) (ОЭА) типа МБ; $\Gamma = 50\%$, 25° , инициатор — бензил

случае бензила концентрации $[I_0] \leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Действительно, в указанной области концентраций инициатора наблюдается, в соответствии с уравнением (14), линейная зависимость скорости инициирования от концентрации инициатора (рис. 4).

Кинетические измерения. Кинетику накопления макрорадикалов мы снимали на стандартном радиоспектрометре типа ЭПР-2М-ИХФ, снабженном специальным резонатором, позволяющим поддерживать постоянную температуру и облучать образцы светом в ходе измерений. Методика расчета концентраций радикалов была аналогичной [1]. Типичная кинетическая кривая в координатах концентрация радикалов — время приведена на рис. 2. Значения k_d и f , рассчитанные вышеописанным способом и усредненные по данным восьми измерений, при 25 и 50° приведены в таблице.

Полученные величины f порядка 0,1 согласуются с полученными ранее данными [2] для термоинициаторов, исследованных в тех же полимерных матрицах.

Выполнение критерии (12), (13) и (16). Проверка выполнения критерия (12) возможна, если известны величины f и k_t , полученные независимым способом. Величина k_t может быть оценена экстраполяцией данных работы [4], согласно которым для МБ на предельной глубине превращения в интервале 90 — 120° $k_t = 1 \cdot 10^{15} \exp\{-25 \cdot 100/RT\}$. Отсюда $k_t = 1,25 \cdot 10^{-2}$ (для 50°). Величину f можно (хотя и весьма приближенно) оценить из данных работы [2], где для различных термоинициаторов $f = 0,3 \pm 0,03$. Для оценочного расчета примем $f = 0,1$, тогда в нашем случае $t_1 \leq 1,7 \cdot 10^4 \text{ сек}$. Сопоставление с рис. 1 показывает, что весь эксперимент выполнен в указанном интервале времени. Для проверки выполнения критерия (13) величина k_d была определена из наклона аноморфоз $\lg \frac{d[R]}{dt} - t$ и оказалась равной $3 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$.

Подстановка уравнения (13) дает $7,7 \cdot 10^3 \leq t \leq 11,7 \cdot 10^4$, что свидетельствует о корректности расчетов по графическому методу. Видно также, что расчеты по этому методу при температуре выше 50° будут содержать существенные погрешности.

Корректность графического расчета k_d подтверждается также оценкой критерия (16) $t_2 \leq 7,7 \cdot 10^2$, что позволяет считать экстраполяцию начального наклона зависимости $[R] = f(t)$ к $[R] = (R_\infty)$ надежной.

Выводы

1. Рассмотрены условия, при которых предложенный ранее метод определения эффективности термохимических инициаторов применим для исследования фотохимических инициаторов радикальной полимеризации.

2. В случае практического полного распада фотоинициатора в существенно-нестационарный период процесса полимеризации можно легко определить эффективность фотоинициирования и относительный квантовый выход распада фотоинициатора из данных о кинетике накопления полимерных радикалов.

3. Подобрана модельная система (стеклообразный полимеризат диметакрилата бутандиола при глубине конверсии около 60 %), в которой реализуется случай практически полного распада фотоинициатора в существенно-нестационарный период. Определена эффективность фотохимического инициирования бензилом в указанных условиях, равная 0,1 при 25—50°.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
11 IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, Высокомолек. соед., 6, 1140, 1964.
2. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, А. А. Берлин, С. Г. Башкирова, Высокомолек. соед., 6, 1256, 1964.
3. C. Vamford, Polymer, 6, 63, 1965.
4. Б. Р. Смирнов, Диссертация, 1967.
5. Э. Камке, Справочник по дифференциальным уравнениям, изд. «Наука», 1965.

METHOD OF DETERMINATION OF PHOTOIINITIATOR EFFICIENCY

B. R. Smirnov, A. I. Malakhov

Summary

The conditions of determination of application of before proposed method of a thermal initiator efficiency to photoinitiators have been considered. In the case of complete initiator decomposition during nonstationary period the initiator efficiency and relative quantum yield of initiator decomposition can be easily determined on kinetics of accumulation of polymer radicals. It has been found model system (vitrous polyimizate of dimethainglatebutanediol at 60% of conversion) where the above mentioned condition is completely realized. The efficiency of photochemical initiation with bensyle has been determined under these conditions.
