

УДК 541.64:542.952

## ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОУРЕТАНАКРИЛАТОВ

*A. K. Чайко, Ю. Л. Спирин, В. В. Магдинец,  
Р. И. Дрягилева*

Исследована дилатометрически фотоинициированная полимеризация олигоуретанакрилата (ОУА) в массе. В качестве фотоинициатора применяли метиловый эфир бензоина. Показано, что начальная скорость фотополимеризации после точки геля и степень превращения ОУА в полимер не зависят от толщины слоя отверждаемого олигомера. Зависимость скорости полимеризации ОУА от интенсивности света носит линейный характер, что свидетельствует о нестационарном протекании процесса. Выдвинуто предположение, что фотоинициированная полимеризация протекает с высокой скоростью до предельной глубины превращения в узкой зоне. Скорость полимеризации определяется шириной зоны и скоростью ее перемещения.

Способность олигомеров типа олигоуретанакрилатов (ОУА) полимеризоваться под действием актиничного света в присутствии фотоинициаторов с образованием спиртных полимеров открывает возможности для решения ряда технических задач, таких как получение покрытий, печатных форм в полиграфии, печатных плат в радиоэлектронике и пр. [1]. Кинетика полимеризации таких олигомеров изучена недостаточно. В работах [2—4] исследовано влияние особенностей структуры олигоэфиракрилатов на кинетику полимеризации. Изучалась также полимеризация ароматических диакрилатов в растворе [5]. Мы исследовали фотоинициированную полимеризацию ОУА, имеющего концевые метакрилатные группы и полученного путем последовательного присоединения к полиоксипропиленгликолю ( $M=2000$ ) 2,4-толуилидендиизоцианата и монометакрилового эфира этиленгликоля [6]. В качестве фотоинициатора применяли метиловый эфир бензоина (МЭБ), фоточувствительный в области 360 нм, концентрация которого составляет 0,013 моль/л.

ОУА синтезировали по описанной в литературе методике [6], переосаждали из раствора в бензоле *n*-гексаном и сушили под вакуумом. МЭБ очищали переосаждением из метанольного раствора водой. Очищенный МЭБ имел коэффициент экстинкции 100 при 360 нм. МЭБ вводили в ОУА в виде раствора в бензоле, который затем удаляли под вакуумом.

Кинетику полимеризации исследовали дилатометрическим методом. Конструкция дилатометра позволяла проводить полимеризацию в слое толщиной от 2 до 10 мм. Реакционная ячейка представляла собой металлический цилиндр, приклешенный к полированному стеклу. После заполнения отвакуумированной реакционной массой ячейку закрывали снизу лавсановой пленкой и опускали в сосуд, заполненный дилатометрической жидкостью и имеющей измерительный капилляр. В качестве дилатометрической жидкости применяли насыщенный раствор хлористого натрия, имеющий более высокий удельный вес, чем реакционная масса, и практически не взаимодействующий с ней. Дилатометр помещали в термостат ( $\pm 0,02^\circ$ ). Реакционную массу освещали сверху актиничным светом люминесцентной лампы ЛУФ-80. Интенсивность падающего света, определенная уранилоксалатным методом [7], составляла  $5,7 \cdot 10^{-9}$  эйнштейн/сек·см<sup>2</sup>. Интенсивность света ослабляли с помощью сеток с пропускной способностью 0,43 и 0,22. Глубину превращения в полимере определяли по разности плотностей олигомера и полимера, измеренных гидростатическим взвешиванием [8]. Конtraction при полимеризации при 25° составляла 25 мл/моль.

Процесс фотополимеризации ОУА начинается с образования сплюснутого полимера на облучаемой поверхности с постепенным продвижением границы полимер — олигомер в глубь объема. Вследствие этого выход полимера и скорость полимеризации относили к единице облучаемой поверхности. Из данных рис. 1 видно, что индукционный период не зависит от толщины слоя олигомера и составляет в выбранных условиях 110–120 сек. Скорость полимеризации, определяемая из наклона кривых, после индукционного

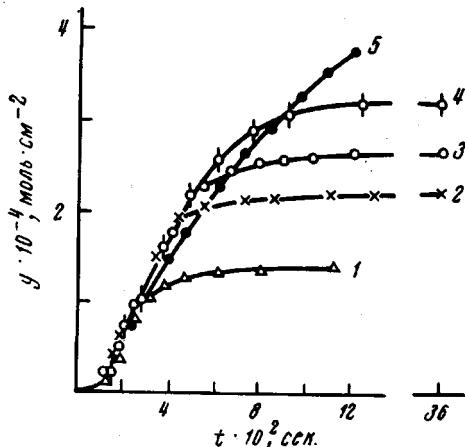


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые фотополимеризации ОУА в зависимости от толщины слоя отверждаемого олигомера:  
1 — 2; 2 — 2,8; 3 — 3,4; 4 — 4,7; 5 — 6,2 мм; g — количество полимера

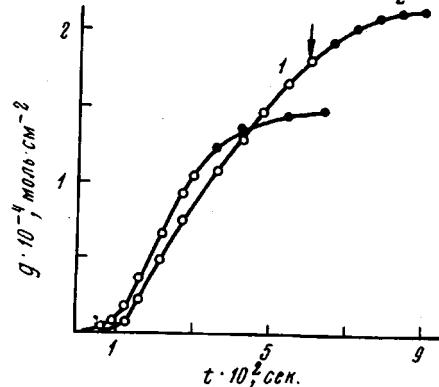


Рис. 2

Рис. 2. Пост-эффект при фотополимеризации ОУА:

1 — фотополимеризация, 2 — пост-эффект; стрелкой отмечен момент отключения света

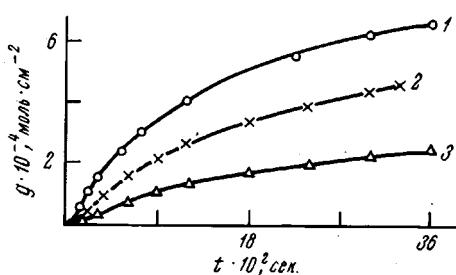


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые фотополимеризации ОУА. Интенсивность: 1 — I; 2 — 0,43 I; 3 — 0,22 I ( $I = 5,7 \cdot 10^{-9}$  эйнштейн/сек · см<sup>2</sup>)

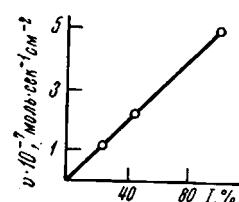


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости фотополимеризации  $v$  от интенсивности падающего света  $I_0$

периода практически одинакова и также не зависит от толщины слоя олигомера; предельная глубина полимеризации —  $85 \pm 5\%$ . Эта же глубина полимеризации достигается по всей толщине заполимеризованного слоя и при наличии граничащего с ним жидкого олигомера, т. е. процесс полимеризации развивается до предельной глубины превращения непосредственно на границе раздела полимер — олигомер.

Реакционная система обладает хорошо выраженным пост-эффектом (рис. 2). Примечательно, что начальная скорость пост-полимеризации близка к скорости в момент выключения света.

Вычисленные из данных рис. 3 скорости фотополимеризации после индукционного периода пропорциональны интенсивности света (рис. 4).

Полученные зависимости свидетельствуют о сложной картине протекания процесса фотополимеризации ОУА. При исследовании гомогенной полимеризации ОУА, инициированной динитрилом азо-бис-изомасляной кислоты, было выяснено, что процесс полимеризации протекает с сильным ускорением после перехода системы в гель, и наблюдающийся индукционный период обусловлен сильным уменьшением констант скоростей реакций роста и обрыва цепи и равен времени полимеризации до точки гелеобразования. Аналогичный индукционный период возникает и при фотополимеризации (рис. 1, 3).

Несмотря на то, что в условиях опыта толщина слоя полупоглощения реакционной массы составляет 2,3 мм, скорость полимеризации ОУА до относительно высоких степеней превращения и глубина превращения в твердом полимере практически не зависят от толщины слоя олигомера. Поскольку рост цепи в любом случае пропорционален количеству мономерных звеньев, находящихся в зоне освещения, то, видимо, единственной причиной наблюдаемых зависимостей является быстрое протекание полимеризации до достижения максимальной глубины превращения в узкой зоне, толщина которой значительно меньше наименее тонкого из применяемых в наших экспериментах слоев, т. е. меньше 2 мм. Скорость полимеризации в таком случае должна определяться скоростью распространения зоны гелеобразования, что не позволяет определять кинетические константы процесса после начала гелеобразования методами, пригодными для гомогенной полимеризации. Рассматривая процесс фотополимеризации в тонком слое до начала гелеобразования как квазистационарный, можно написать

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M] \sqrt{\frac{w_u}{k_o}} \quad (1)$$

После разделения переменных и интегрирования для индукционного периода  $\tau_x$ , соответствующего началу полимеризации на глубине  $x$ , получаем

$$\int_{[M]_0}^{[M]_1} \frac{d[M]}{dt} = - \int_0^x k_p \left( \frac{w_u}{k_o} \right)^{1/2} dt \quad (2)$$

$$\tau_x = \frac{\ln \frac{[M]_0}{[M]_1}}{k_p / k_o^{1/2} (w_u)^{1/2}}, \quad (3)$$

где  $[M]_0$  — начальная концентрация двойных связей,  $[M]_1$  — концентрация двойных связей в точке гелеобразования.

Количество света  $\Delta I$ , поглощенного слоем  $\Delta x$  олигомера на глубине  $x$ , равно

$$\Delta I = I_0 \left( 1 - e^{-\frac{\epsilon c \Delta x}{0,434}} \right) \approx \frac{I_0 \cdot \epsilon \cdot c \Delta x}{0,434} \cdot e^{-\frac{\epsilon c \Delta x}{0,434}}, \quad (4)$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего света,  $\epsilon$  — коэффициент экстинкции,  $c$  — концентрация инициатора.

Скорость инициирования равна

$$w_u = \frac{I_0 \cdot \epsilon \cdot c \cdot \varphi \cdot f}{0,434} \cdot e^{-\frac{\epsilon c x}{0,434}}, \quad (5)$$

где  $\varphi$  — квантовый выход распада фотоинициатора,  $f$  — эффективность инициирования.

Полагая, что процесс до точки гелеобразования протекает стационарно, из уравнений (3) и (5) следует

$$\tau_x = \frac{\ln \frac{[M]_0}{[M]_1}}{k_p/k_o^{1/2} \left( \frac{\varepsilon \cdot c \cdot \varphi \cdot f \cdot I_0}{0,434} \right)^{1/2}} e^{\frac{-ex}{2 \cdot 0,434}} \quad (6)$$

Отношение  $[M]_0/[M]_1$  в изучаемой системе практически не зависит от условий инициирования, и предэкспоненциальный множитель является постоянной величиной. Для небольших  $x$  можно написать

$$\tau_x = a \cdot e^{\frac{-ex}{2 \cdot 0,434}} \approx a \left( 1 + \frac{\varepsilon \cdot c}{2 \cdot 0,434} \cdot x \right) \quad (7)$$

Из уравнения (7) видно, что продолжительность индукционного периода в слое на глубине  $x$  и, следовательно, количество образовавшегося полимера приближенно линейно  $x$ ; поскольку при выбранных условиях опыта  $\varepsilon \cdot c / 2 \cdot 0,434 = 3/2$ , то линейная зависимость  $\tau_x$  от  $x$  сохраняется до  $x \approx 4 \text{ мм}$ . Зависимость (7) позволяет оценить величину  $k_p/k_o^{1/2}$ . Из экспериментальных данных известно, что  $\tau_x = 110 \text{ сек}$ ,  $I_0 = 5,7 \cdot 10^{-9} \text{ эйнштейн/сек} \cdot \text{см}^2$ ,  $\varepsilon \cdot c = 1,3$ ,  $[M]_0/[M]_1 = 1,02$  [9]. Полагая  $\varphi = 1$  и  $f = 0,7$ , имеем  $k_p/k_o^{1/2} = 1,65 \text{ (л/моль \cdot сек)}^{1/2}$ , что более чем на порядок превышает величину  $k_p/k_o^{1/2}$  для метилметакрилата, равную 0,06 при 20° [10]. Однако, учитывая, что ОУА является вязкой жидкостью и величины  $k_p$  и  $k_o$  контролируются диффузией, полученное значение достаточно вероятно.

Линейная зависимость интегральной скорости полимеризации от интенсивности света может быть объяснена тем, что после достижения точки геля в зоне полимеризации из-за изменения условий диффузии скорость реакции гибели радикалов сильно уменьшается, в то время как скорость инициирования изменяется мало.

Ранее было показано, что энергия активации гибели радикалов при полимеризации ОУА больше 26 ккал/моль [11]. Это дает основание полагать, что при комнатной температуре скорость гибели радикалов может быть достаточно малой по сравнению со скоростью реакции инициирования. Наличие длительного пост-эффекта (рис. 2), достигающего нескольких сотен секунд и приводящего к дополнительному увеличению толщины за-полимеризованного слоя на  $\sim 1 \text{ мм}$ , подтверждает это.

Можно полагать, что скорость фотоинициирования полимеризации ОУА определяется скоростью перемещения зоны гелеобразования, в которой скорость полимеризации пропорциональна интенсивности света.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
27 VII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Barzinski, K. Penzien, O. Volkert, Chem.-Ztg., 95, 545, 1972.
2. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфирамилаты, «Наука», 1967.
3. Г. В. Королев, Н. Н. Творогов, Высокомолек. соед., 6, 1006, 1964.
4. А. А. Берлин, Н. Н. Творогов, Г. В. Королев, Докл. АН СССР, 170, 1073, 1966.
5. C. Azuma, N. Ogata, Polymer J. Soc. of Polymer Sci. Japan, 4, 628, 1973.
6. В. В. Магдинец, А. Ф. Маслюк, А. Р. Рудько, Ю. Л. Спирин, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1971, № 8, стр. 3.
7. Массон, Бёкельгейд, Ноцес, в кн. Каталитические, фотохимические и электролитические реакции, под ред. Я. М. Варшавского, Изд-во иностран. лит., 1960.
8. А. М. Торопцева, К. Б. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972.
9. С. С. Гудзера, В. В. Магдинец, Ю. Л. Спирин, Докл. АН УССР, 1974, серия Б, № 4, 338.
10. С. В. Козлов, И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., B13, 46, 1971.
11. Ю. Л. Спирин, А. Ф. Маслюк, В. В. Магдинец, Высокомолек. соед., A14, 317, 1972.