

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541 (64+14):543.422.4

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ  
ПОЛИМЕРОВ ПРИ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛОВЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ*Маслюк А.Ф., Храновский В.А., Липатов Ю.С.,  
Березницкий Г.К., Сотина И.М., Грищенко В.К.*

Методом многократного нарушенногополноговнутреннего отражения в ИК-области изучен процесс изменения степени фотохимического превращения композиции под действием УФ-излучения в глубь по толщине образующегося полимера. При послойной фотополимеризации полимеризующихся композиций на основе поливиниловых соединений наблюдается значительный градиент степени фотоотверждения по толщине в глубь полимера. Показано, что предельно достигаемая глубина превращения  $\alpha_p$  по всей толщине полимера равна в среднем  $85\pm5\%$ , в то время как на границе раздела полимер — фотополимеризующаяся композиция она колеблется в пределах 40—45%. При одностороннем облучении в условиях, обеспечивающих отражение УФ-излучения, обнаружено образование полимера в результате движения двух встречных границ раздела полимер — фотополимеризующаяся композиция, перемещающихся с различной скоростью.

В последние годы большое внимание уделяют изучению процессов фотоинициированной полимеризации и сополимеризации нового класса полимеризационноспособных уретансодержащих соединений олигомерного типа — олигоуретанакрилатов (ОУА) [1—3]. Повышенный интерес к полимеризационноспособным уретансодержащим олигомерам связан с возможностью создания на их основе фотополимеризующихся композиций (ФПК), используемых для получения полимерных печатных форм различного назначения, обладающих высокими репродукционно-графическими и физико-механическими свойствами [4, 5]. Кинетические исследования фотополимеризации ОУА как типичного представителя поливиниловых соединений показали, что основные закономерности процесса фотоинициированной радикальной полимеризации поливиниловых соединений аналогичны процессам фотополимеризации моновиниловых соединений [2, 6]. Известно [2, 3, 6], что скорость фотополимеризации пропорциональна интенсивности падающего потока УФ-излучения. Так, если ФПК обладает поглощающей способностью, то интенсивность УФ-излучения будет ослабляться при прохождении в глубь по толщине слоя ФПК. Очевидно, что различие в скорости фотополимеризации на разных толщинах слоях ФПК должно привести и к различию в степени превращения полимера. Однако в работах [2, 3] на основании данных кинетических исследований показано, что предельная глубина полимеризации  $\alpha_p$  при УФ-облучении поливиниловых соединений, которая достигается во всей толщине заполимеризованного слоя, составляет  $85\pm5\%$  и что полимеризация развивается до  $\alpha_p$  непосредственно на границе мономер — полимер.

Цель данного исследования — изучение степени фотохимического превращения ФПК при послойной фотополимеризации на различных толщинах слоя образующегося полимера.

Исследовали ФПК на основе поливиниловых соединений: ОУА (синтезированный из олигооксипропиленгликоля с  $M=2000$ , 1,6-гексаметилендиизоцианата и монометакрилового эфира этиленгликоля по методике, описанной в работе [7]) (ОУА-2000Г) (90 вес. %),  $\alpha$ ,  $\omega$ -диметакрилаттриэтиленгликоль (ТГМ-3) (9,5 вес. %) и изобутиловый эфир бензоина (БЭБ) (0,5 вес. %). Применение 1,6-гексаметилендиизоцианата вызвано необходимостью исключения из исследуемой ФПК фенильных колец, область поглощения которых в ИК-спектре перекрывается с областью проявления колебаний связи  $C=C$ . Состав ФПК, выбранный для исследований, обусловлен способностью фотоотверждаться со значительной скоростью и давать прочные полимерные слои (пленки). В качестве источника УФ-излучения применяли лампу ЛУФ-80 (300—400 нм,  $1,054 \cdot 10^{-7}$  Вт/м<sup>2</sup>). ИК-спектры поглощения ФПК и полимерных пленок на ее основе записывали на спектрофотометре UR-20 с использованием метода мно-

**Степень фотохимического превращения в полимере  
при послойной полимеризации ФПК  
(Толщина слоя 2,0 мм)**

Образец, №	Время экспонирования, мин	Конечная толщина фототверждаемого слоя, мм	Средний процент при фотоотверждении (по данным ИК-спектров)	
			$\alpha, \% \text{ ВПСП} ***$	$\alpha, \% \text{ НПСП} ***$
1	120,0	2,0 **	86	82
2 *	12,5	1,95	75	60
3 *	6,0	1,0	60	40
4 *	7,0	1,2	67	43
5 *	8,0	1,5	70	45

\* Полимерный слой в образцах 2—5 многократно промывали  $\text{CCl}_4$  и сушили в вакууме.

\*\*  $\alpha_{\text{II}} = 84\%$

\*\*\* ВПСП и НПСП — верхний и нижний поверхностный слой полимера.

гократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) [8]. Элементом МНПВО служила призма KPS-5,  $N=32$ ,  $\varphi=45^\circ$ . За уменьшением концентрации двойных связей  $\text{C}=\text{C}$  в процессе фотополимеризации (количество их в ФПК принимали за 100%) следили по изменению интенсивности полосы поглощения  $1640 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\nu_{\text{C=C}}$ ). В качестве внутреннего стандарта принимали интенсивность полосы  $1730 \text{ см}^{-1}$  валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$ , количество которых остается постоянным при переходе ФПК в полимер. В этом случае принимали форму полосы неизменной, базисной линией для полосы  $1640 \text{ см}^{-1}$  служил контур низкочастотного крыла полосы  $1730 \text{ см}^{-1}$ , т. е. при каждом измерении проводили геометрическое разделение этих полос. Отношение оптических плотностей  $D_{1640}/D_{1730}$  пропорционально концентрации связей  $\text{C}=\text{C}$ . При фотопревращении ФПК в полимер исчезают полосы  $1310$  и  $810 \text{ см}^{-1}$ , но появляются полосы  $970$  и  $750 \text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания  $\text{CH}$ ). Принимая за внутренний стандарт полосу  $780 \text{ см}^{-1}$ , удобным оказалось с точки зрения разделения полос и отношение оптических плотностей  $D_{750}/D_{780}$ : увеличение его линейно коррелирует с уменьшением соотношения  $D_{1640}/D_{1730}$ . Глубину фотопревращения ФПК (таблица) определяли как среднюю двух измерений по спектру из нескольких независимых опытов. Кинетические исследования фотополимеризации ФПК проводили на усовершенствованном нами дигатометре по методике, описанной в работе [9].

На рис. 1 представлены кривые зависимости скорости фотополимеризации  $w$  и индукционные периоды  $\tau_0$  от толщины слоя образующегося полимера. Скорость фотополимеризации определяли как среднюю величину из кинетической зависимости процесса послойной полимеризации, выражающей изменение толщины  $d$  полимера, увеличивающейся во времени, т. е.  $d=f(t)$ . Экстраполяция кривой зависимости  $w=-f(d)$  в сторону увеличения толщины полимерного слоя с определенной погрешностью приближения указывает на возможность образования для исследуемой ФПК при облучении ЛУФ-80 предельной толщины полимера в пределах 3,5—4,0 мм. При такой толщине образовавшегося полимерного слоя время индукционного периода достигает значительных величин. В свою очередь, экстраполяция кривой 2 (рис. 1), выражающей зависимость  $\tau_0=f(d)$ , приводит к индукционному периоду, равному  $\sim 100$  с при бесконечно малой толщине полимера ( $d \rightarrow 0$ ). Это конечное значение  $\tau_0$  свидетельствует о том, что реакция фотополимеризации ПВС не начинается мгновенно в любом сколь угодно тонком слое.

ИК-спектры МНПВО композиции до фотоотверждения (спектр  $a$ ) и полностью отверженного образца (полимера) толщиной 2 мм (спектр  $b$ ) представлены на рис. 2. Процесс фотохимического превращения ВПСП и НПСП относительно фронтально действующего УФ-светового потока представлен ИК-спектрами (в) и (г) соответственно. При этом за ВПСП принимали полимерный слой, образуемый на стеклянной поверхности пластины при экспонировании со стороны этой пластины, а за НПСП — полимерный слой, образованный с противоположной стороны стеклянной пластины при экспонировании в том же направлении. Как видно из рис. 2, на ИК-спектрах четко прослеживается изменение интенсивности полосы  $1640 \text{ см}^{-1}$  при переходе от ФПК к полимеру.

В таблице приведены данные, характеризующие средний процент  $\alpha$  ФПК под действием одностороннего УФ-излучения на различных толщинах полимера. Так, при полном фотоотверждении слоя ФПК ( $da/dt=0$ ) толщиной 2 мм (образец 1)  $\alpha_{\text{II}}$  полимера распределяется по толщине так, что в ВПСП она равна 86%, а в НПСП 82%. Установленная величина  $\alpha_{\text{II}}$  согласуется с данными, полученными для таких ВПС, как олигоуретанакрилаты [2, 3].

ИК-спектроскопические исследования зависимости изменения  $\alpha$  от толщины формируемого полимера (таблица) находятся в хорошем соответствии с экспериментальными результатами, приведенными на рис. 1. Согласно этим данным, степень фотохимического превращения понижается с увеличением толщины слоя ФПК, поскольку уменьшается скорость послойной фотополимеризации (рис. 1). Для выяснения изменения  $\alpha$  по глубине образовавшегося полимера образец 2 был разрезан по

толщине приблизительно на две равные части. Измеренная степень превращения как на этой толщине полимера (65%), так и в верхнем (75%) и нижнем (60%) поверхностных слоях позволяет заключить, что уменьшение степени превращения пропорционально толщине образовавшегося слоя полимера, однако зависимость эта не линейная. Следовательно, в процессе фотополимеризации  $\alpha$  не достигает 100% превращения как в ВПСП, так и в глубине формируемого полимера и на границе раздела полимер – ФПК.

Большое различие в степени превращения между верхним и нижним слоями полимера ( $\Delta\alpha=20-25\%$ ), полученное при полимеризации ФПК (образцы 3–5), также свидетельствует о том, что  $\alpha$  неравномерна по всей толщине заполимеризованного слоя. Степень превращения полимера на границе раздела полимер – ФПК составляет  $\sim 50\%$  от  $\alpha_{\text{п}}$  (образцы 3–5). Увеличение времени УФ-облучения приводит к тому, что наряду с повышением глубины превращения наблюдается также одновременное

Рис. 1. Зависимость скорости (1) и индукционного периода (2) процесса фотополимеризации ФПК от толщины послойно наращиваемого полимера

Рис. 2. ИК-спектры МНПВО ФПК (a), полимера (б), верхнего (в) и нижнего поверхностных слоев полимера (г) образца 3

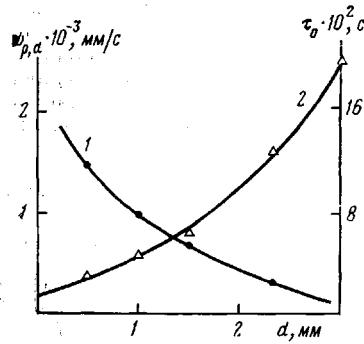


Рис. 1

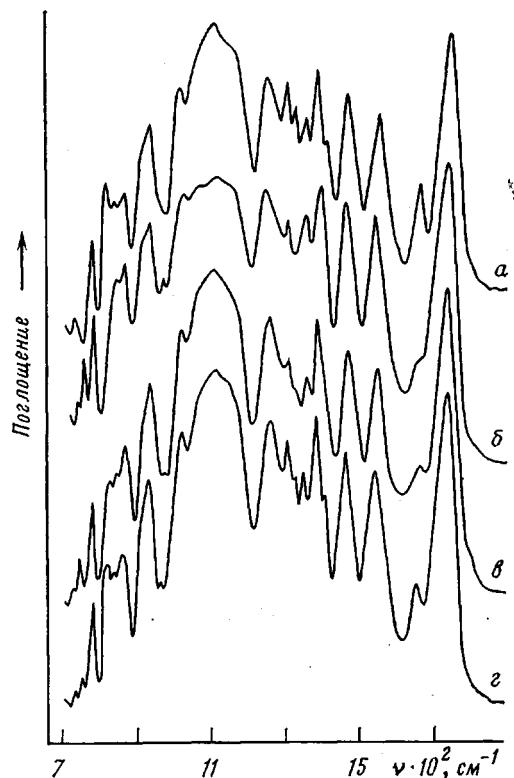


Рис. 2

выравнивание  $\alpha$  по всей толщине полимерного слоя. Поэтому для повышения прочностных свойств полимерного материала целесообразно проводить дополимеризацию его под действием УФ-излучения с целью достижения предельно возможной степени превращения.

Таким образом, в зависимости от условий послойной фотополимеризации ФПК наблюдается различие в степени фотохимического превращения в глубь по толщине образуемого полимера.

Достигаемое значение  $\alpha_{\text{п}}$ , равное по величине 82–86%, указывает на то, что дальнейший процесс фотополимеризации системы полностью прекращается. Это обусловлено образованием трехмерной полимерной сетки [10], по-видимому, затрудняющей диффузионную подвижность при комнатной температуре полимеризационноспособных метакрилатных групп рассматриваемых поливиниловых соединений. Выдерживание при 373 К в течение 3 ч полимерных образцов 1 и 4, имеющих различную степень фотополимеризации, не изменяет  $\alpha$ . Этот факт, по всей вероятности, можно объяснить тем, что в спиртом полимере практически отсутствуют «застывшие» свободные радикалы и нет источников их образования в исследуемых условиях в отличие от процессов, проходящих при термополимеризации. В то же время данная температура является недостаточной для инициированной термополимеризации C=C метакрилатных групп (420 кДж/моль) на более глубоких стадиях полимеризации. С другой стороны, термообработка образцов 1 и 4 при 373 К приводит к некоторым изменениям ИК-спектров в области колебаний уретановой группы: наблюдается изменение контура полос 1540 (деформационные колебания NH) и 1730 см<sup>-1</sup>. Возрастание интенсивности полосы 1690 см<sup>-1</sup> связано с увеличением доли самоассоциированных за счет водородных связей уретановых групп. Подобные изменения происходят исключительно в полимерных пленках с низкой степенью пре-

вращения. В данном случае можно предположить, что значительная величина градиента степени превращения  $\Delta\alpha$  по толщине образовавшегося полимера обусловливает при 373 К некоторое перераспределение физических связей между уретановыми группами полимера и, следовательно, это перераспределение больше на той толщине полимера, на которой он менее спит, что подтверждается ИК-спектрами, которые здесь не приводятся.

Таким образом, результаты данной работы (таблица) показывают, что важной особенностью послойного трехмерного структурирования полимеров под действием УФ-излучения является наличие градиента степени превращения по всей толщине отверждаемого слоя.

Рассмотрение изменения степени полимеризации в ФПК и полимере на границе раздела полимер – ФПК осуществлялось при фотоотверждении ФПК до определенной толщины слоя полимера (образец 4). ИК-спектры незаполимеризованной ФПК, взятой непосредственно с поверхности образовавшегося полимера на границе раздела полимер – ФПК и на расстоянии 0,5 и 1,0 мм от нее в глубь ФПК, указывают на отсутствие полимеризации в ФПК. Эти данные позволяют считать, что фотополимеризация ФПК развивается в чрезвычайно узкой по толщине области на границе раздела полимер – ФПК с большой скоростью через стадию гелеобразования. Последняя, как известно [3], характеризуется степенью превращения ФПК не более 2–5%. После гелеобразования скорость полимеризации возрастает во много раз [11].

В данной работе изучали процесс формирования полимера из ФПК при действии одностороннего УФ-излучения. Представляло интерес рассмотреть образование полимера, используя определенную долю отраженного в ФПК УФ-излучения. Для этой цели слой ФПК толщиной 2 мм помещали между двумя плоскопараллельными пластинами, одна из которых фотографическое стекло прозрачное (в области длин волн 300–400 нм) для используемого нами источника УФ-излучения, другая непрозрачная, представляющая собой алюминированное зеркало. Таким образом, прошедшее через фотографическое стекло и слой ФПК излучение почти полностью отражается (~98%) обратно в ФПК.

Экспериментальные данные, приведенные в таблице (образец 5), показывают, что на стекле (прозрачной пластине), расположенным фронтально к УФ-излучению, и на алюминированной поверхности происходит образование полимерного слоя соответственно толщиной 1,5 и ~0,2 мм. В то же время между полимерными слоями остался слой ФПК толщиной ~0,3 мм без каких-либо следов фотохимического превращения. Следовательно, в результате одностороннего УФ-облучения слоя ФПК толщиной 2 мм происходит образование полимера при движении двух встречных границ раздела полимер – ФПК: первая – со стороны источника излучения, вторая – со стороны зеркала с преимущественной скоростью перемещения первой границы раздела. После тщательной промывки полимерных пленок четыреххlorистым углеродом, в котором хорошо растворима ФПК, и последующей сушки в вакууме были проведены ИК-спектроскопические исследования. Анализ этих спектров (образец 5) показал, что градиент  $\alpha$  близок по величине к  $\alpha$  образца 4. Однако  $\alpha$  ВПСП несколько выше для образца 5 по сравнению с образцом 4 вследствие увеличения времени экспонирования. Аналогичное изменение происходит и с НПСП. Результаты анализа величины глубины превращения слоя, образованного на алюминированном зеркале, показали, что на границе раздела полимер – ФПК  $\alpha=40\%$ .

Данный эксперимент свидетельствует, в частности, о том, что, используя различные отражающие или рассеивающие УФ-излучения поверхности, возможно методом одностороннего УФ-излучения формировать полимерный материал с двух противоположных относительно светового потока сторон. Последнее, по-видимому, позволит наряду с сокращением времени фотополимеризации повысить физико-механические свойства полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Грищенко В. К., Гудзера С. С., Маслюк А. Ч. Вестник АН УССР, 1982, № 4, с. 22.
- Чайко А. К., Спирина Ю. Л., Магдинец В. В., Драгилева Р. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 96.
- Спирина Ю. Л., Чайко А. К. В кн.: Кинетика и механизм реакции образования полимеров. Киев: Наукова думка, 1977, с. 26.
- Руднева С. П., Спирина Ю. Л., Магдинец В. В. В кн.: Способы записи информации на бессеребряных носителях. Киев: Вища школа, 1974, вып. 5, с. 67.
- Татиев Д. П., Триндяк Ж. В., Маслюк А. Ф. Полиграфия, 1974, № 12, с. 30.
- Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, 300 с.
- Маслюк А. Ф., Магдинец В. В., Рудько А. Р., Щепеткина Н. И. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1970, вып. 6, с. 57.
- Храновский В. А. В кн.: Спектроскопия молекул и кристаллов. Киев: Наукова думка, 1978, с. 169.
- Руднева С. П., Маслюк А. Ф., Калибабчук Н. Н., Сопина И. М., Шкуренко Л. А., Шепельская И. М. В кн.: Способы записи информации на бессеребряных носителях. Киев: Вища школа, 1977, вып. 8, с. 77.
- Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиры. М.: Наука, 1967. 372 с.
- Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974. 244 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
20.X.1982

**IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF THE PROCESS  
OF PHOTOPOLYMERIZATION OF POLYVINYL COMPOUNDS**

**Maslyuk A. F., Khranovskii V. A., Lipatov Yu. S.,  
Berezinskii G. K., Sopina I. M., Grishchenko V. K.**

**Summary**

The process of the change of degree of photochemical transformation of the composition under the action of UV-irradiation deeply into the thickness of formed polymer has been studied by multiply disturbed entire internal reflection method. At the layered photopolymerization of compositions on the basis of polyvinyl compounds the significant gradient of the degree of photocuring deeply into thickness of a polymer is observed. The limit conversion  $\alpha_l$  is shown to be equal to  $85 \pm 5\%$ , while in the interface  $\alpha$  ranges in 40-45% limits. At one-sided irradiation in conditions providing the reflection of UV-irradiation the formation of a polymer as a result of motion of two interfaces polymer – photopolymerizable composition moving in opposite directions with various rates is observed.

УДК 541(64+24)

**МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
ПОЛИМЕРОВ ПО ДАННЫМ АНАЛИТИЧЕСКОГО СУММИРУЮЩЕГО  
ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЛИ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ**

**Хлебцов Н. Г.**

Предложен метод определения ММР по данным аналитического суммирующего фракционирования или турбидиметрического титрования. Численным экспериментом показано, что итерационный алгоритм метода сходится к точной функции ММР, причем уже вторая итерация дает результаты, превосходящие по точности метод Райнера.

Определение ММР полимеров по данным аналитического суммирующего фракционирования или турбидиметрического титрования растворов полимеров [1] относится к типичным обратным задачам [2] физики полимеров. К настоящему моменту известны как строгие [3], так и приближенные [1, 4] методы решения указанной задачи. Строгие методы типа [3], связанные с обращением интегральных уравнений Фредгольма первого рода, относятся к классу математически некорректных задач [2] и требуют применения специальных методов регуляризации. К тому же сама формулировка исходных интегральных уравнений является далеко не тривиальной задачей [1]. Классические приближенные методы Мори – Темблана и Клессона имеют ряд принципиальных недостатков [5]. Возможности метода, предложенного в работе [4], изучены экспериментально [6] и теоретически [7, 8], причем в работе [8] на примере ряда моделей показано, что метод Райнера позволяет определять характеристики ММР с приемлемой точностью.

В данной статье предлагается новый метод решения обратной задачи фракционирования, который по точности превосходит метод Райнера [4], а его математическая техника существенно проще техники обращения интегральных уравнений и не намного сложнее, чем метод Райнера. Предлагаемый алгоритм устойчив к ошибкам эксперимента (в смысле, сформулированном в работе [2]) и не требует применения методов регуляризации. Теоретическая основа метода объединяет в себе некоторые идеи работы [4] с уравнением материального баланса при фазовом разделении полимерных растворов [9] в форме, предложенной в работе [7].

Введем в рассмотрение функцию

$$I(M) = \int_m^{\infty} f(p) dp, \quad (1)$$

где  $f(M)$  – нормированная на единицу дифференциальная функция ММР,  $M$  – молекулярная масса. Функция  $I(M)$  является дополнительной к обычной интегральной функции ММР  $F(M) = 1 - I(M)$  и имеет очевидное условие нормировки  $I(0) = 1$ . Пусть  $c(\gamma, M)$  – растворимость гомомолекулярного полимера (т. е. калибровочная функция растворимости [1], полученная по идеально узкому образцу с молекулярной массой  $M$ ),  $\gamma$  – параметр фракционирования, который может иметь смысл параметра взаимодействия Флори – Хаггинса  $\chi$ , объемной доли осадителя, температуры и т. д.