

**ИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЖИДКИХ КОМПОЗИЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ  
КИСЛОРОДА ВОЗДУХА**

*Гудзера С. С., Гвоздовский В. Т., Карнаух А. П.,  
Давискиба П. М., Угрю Н. Г., Грищенко В. Е.*

Описана интерферометрическая установка, позволяющая получать непрерывную информацию о степени превращения реакционноспособных групп жидких композиций в процессе их тонкослойной фотоинициированной полимеризации в присутствии кислорода воздуха.

Жидкие фотополимеризующиеся композиции (ЖФПК) в последнее время находят все большее практическое применение [1, 2]. Высокая скорость отверждения в сочетании с повышенной жизнеспособностью позволяют этим композициям успешно заменять своих предшественников в самых различных отраслях промышленности. Одна из наиболее перспективных областей практического применения ЖФПК — получение на их основе фотополимеризующихся лакокрасочных материалов (ФЛКМ) различного назначения [2]. Однако, несмотря на это, фундаментальные исследования процесса отверждения ФЛКМ до настоящего времени практически отсутствуют, что в значительной мере обусловлено экспериментальными трудностями проведения таких исследований. Существующие сегодня методы, успешно применяющиеся для изучения кинетики процесса отверждения ЖФПК в отсутствии контакта с кислородом воздуха, к сожалению, для этих целей в большинстве случаев непригодны. Это вызвано следующими причинами. Во-первых, отверждение ФЛКМ обычно протекает в воздушной среде, поэтому для обеспечения максимального приближения условий проведения исследований к реальному необходимо обеспечить постоянный контакт композиции с кислородом воздуха. Во-вторых, известно [2], что процессы отверждения ФЛКМ характеризуются очень высокой скоростью реакции (обычно время их полимеризации до предельных глубин превращения составляет от нескольких секунд до нескольких минут), вследствие чего такие реакции протекают с высокой скоростью и при прекращении облучения (постэффект). Сказанное исключает возможность применения для этих исследований как методов, предполагающих использование реакционных ячеек замкнутого объема (дилатометрия и т. д.), так и методов, основанных на дискретных измерениях той или иной физико-химической характеристики реакционной системы (ИК-спектроскопия, определение содержания золь- и гель-фракции и т. п.). Методы, основанные на определении физико-механических или диэлектрических характеристик, наиболее часто используемые в настоящее время для изучения кинетики полимеризации ФЛКМ [3], позволяют только косвенно судить о скорости протекания реакции. Следует также учесть, что на практике толщина ФЛКМ обычно не превышает нескольких десятков мкм, что также осложняет проведение таких исследований.

Из сказанного видно, что для корректного изучения процесса отверждения ФЛКМ методика проведения исследований должна быть непрерывной, высокочувствительной и позволяющей количественно оценивать степень превращения реакционноспособных групп композиции в условиях ее постоянного контакта с кислородом воздуха. Всем этим требованиям полностью удовлетворяют описанные ниже интерферометрическая установка и соответствующая методика исследований.

Установка (рис. 1) состоит из реакционной ячейки, представляющей собой два металлических кольца 1, на одно из которых жестко крепится подложка 2, на которую нанесена фотополимеризующаяся композиция 3. Ко второму кольцу прикреплено вспомогательное кварцевое стекло 4. Угол наклона между плоскостями композиции 3 и вспомогательного стекла 4 регулируется с помощью юстировочных винтов. Источником зондирующего излучения служит оптический генератор, излучающий свет длиной волны  $\lambda = 633,1$  нм (например, ЛГ-56, ЛГ-75, АКГ-13 и т. д.). Зондирующий луч после отражения от поверхности композиции и стекла образует интерференционную картину в плоскости F (рис. 1, б), которая воспринимается фотоприемником 9. Приемная площадка фотоприемника с целью повышения точности измерений ограничена диафрагмой 8, диаметр которой на порядок меньше полупериода интерференционной картины. Сигнал от фотоприемника усиливается с помощью усилителя 10 и регистрируется автоматическим потенциометром 11. Полимеризация инициируется источником 6, излучающим либо полихроматическое (лампы ДРТ, ЛУФ и т. д.), либо монохроматическое (генератор ЛГИ-21 и т. п.) УФ-излучение. Зондирующее излучение инициирующего воздействия на процесс полимеризации не оказывает.

Для исключения влияния вибраций на результаты исследований оба источника излучения, реакционная ячейка, зеркало и фотоприемник жестко крепятся на массивной металлической плате с демпфирующими прокладками.

Описанная установка позволяет определять текущую усадку ФЛКМ в процессе их полимеризации, исходя из зависимости интенсивности света в фиксированной точке интерференционной картины от времени облучения. Для определения взаимосвязи между этими характеристиками рассмотрим геометрическую схему установки, приведенную на рис. 1, б, и результаты исследований, полученные с ее помощью (рис. 2).

Как видно из рис. 1, б, при перемещении поверхности композиции в процессе

полимеризации на величину  $\Delta h_\tau$  из плоскости  $S_0$  в плоскость  $S_1$ , разность хода лучей  $\delta_i$ , интерферирующих в точке  $P$  поля интерференции, определяется выражением

$$\delta_i = \frac{\Delta h_\tau}{\sin \chi} \cdot \cos \psi \left[ \frac{\cos \psi + \cos \gamma}{\cos \psi \cdot \cos \gamma} - (\tan \gamma + \tan \psi) \cdot \sin \gamma \right], \quad (1)$$

где  $\Delta h_\tau$  – линейная усадка композиции за время  $\tau$ ;  $\gamma$  – угол падения зондирующего излучения.

Учитывая, что  $\psi = \gamma - 2\beta$  и  $\chi = 180^\circ - \gamma + \beta$  ( $\beta$  – угол сходимости поверхностей вспомогательного кварцевого стекла и композиции), после проведения соответствующих преобразований получим

$$\delta_i = \frac{2\Delta h_\tau}{\cos \gamma} [\cos \beta - \sin(\gamma - \beta) \cdot \sin \gamma] \quad (2)$$

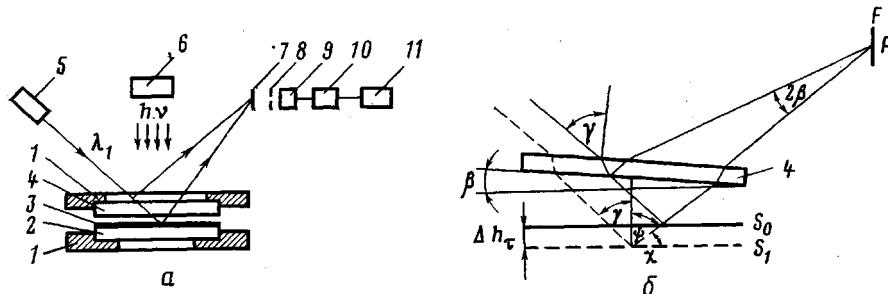


Рис. 1. Принципиальная (а) и геометрическая (б) схемы интерферометрической установки. Пояснения в тексте

Поскольку  $\beta \ll 1$  и  $\gamma \gg \beta$ , уравнение (2) может быть представлено в виде

$$\delta_i = 2\Delta h_\tau \cdot \cos \gamma \quad (3)$$

Откуда разность фаз  $\Delta\phi$  монохроматических волн, интерферирующих в точке  $P$ , равна [4]

$$\Delta\phi = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \Delta h_\tau \cdot \cos \gamma, \quad (4)$$

где  $\lambda$  – длина волны монохроматического зондирующего излучения.

Выражение (4) позволяет определить величину усадки композиции в процессе полимеризации, исходя из разности фаз интерферирующих волн. Последняя определяется из зависимости интенсивности светового излучения в фиксированной точке интерференционной картины от времени полимеризации (рис. 2). Как известно [5], взаимосвязь этих характеристик описывается выражением

$$I^P = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \Delta\phi, \quad (5)$$

где  $I^P$  – полная интенсивность светового излучения в точке  $P$ ;  $I_1$  и  $I_2$  – интенсивности интерферирующих волн.

Из выражения (5) видно, что максимумы интенсивности излучения в точке  $P$  равны

$$I_{\max}^P = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \quad (6)$$

и наблюдаются при  $\Delta\phi = 0, 2\pi, 4\pi$  и т. д.

Минимумы интенсивности равны

$$I_{\min}^P = I_1 + I_2 - 2\sqrt{I_1 I_2} \quad (7)$$

при  $\Delta\phi = \pi, 3\pi, 5\pi$  и т. д.

Таким образом, из выражений (4), (6) и (7) следует, что если  $\gamma = 45^\circ$  и  $\lambda = 633,1$  нм, то переход зависимости  $I^P = f(\tau)$  от максимума к минимуму или, наоборот, от минимума к максимуму соответствует линейной усадке композиции, равной  $2,24 \cdot 10^{-7}$  м. Изменение величины  $\Delta h_\tau$  между максимумами и минимумами функции  $I^P = f(\tau)$  легко определяется из выражений (4) и (5). Точность определения линей-

ной усадки композиции в этом случае при использовании обычного фотодиода ФД-1 и потенциометра КСП-4 составляет не менее  $10^{-3}$  м и может быть еще больше увеличена путем уменьшения угла  $\gamma$ . Следует также учитывать, что угловая ширина полосы  $\omega$  интерференционной картины определяется зависимостью [6]

$$\omega = \lambda / h \quad (8)$$

( $h$  – расстояние между поверхностями, от которых отражаются интерферирующие лучи), из которой следует, что чем меньше  $h$ , тем больше ширина полосы (интерференционная картина крупнее) и выше точность измерений. Поэтому при проведении исследований величина  $h$  должна быть как можно меньше.

Зная величину усадки ФЛКМ, по известным методикам [7, 8] нетрудно определить скорость превращения их реакционнспособных групп в процессе полимеризации.

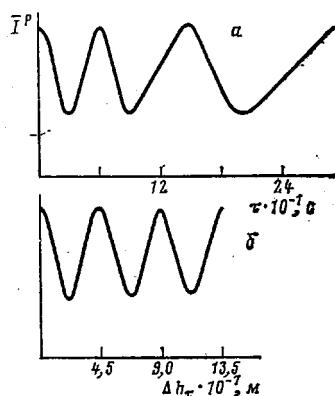


Рис. 2. Зависимость интенсивности света в фиксированной точке интерференционной картины от времени облучения (а) и линейной усадки (б) в процессе полимеризации  $\alpha,\omega$ -метакрил-(бис-пропиленгликоль)-1,6-гексаметилендикарбамата

К сожалению, по упомянутым выше причинам сопоставить результаты исследований кинетики полимеризации ФЛКМ, полученные интерферометрическим методом, с данными других методов практически невозможно. Тем не менее достоверность этих данных можно определить, исходя из сопоставления определенных различными методами значений степени превращения реакционнспособных групп композиций, заполимеризованных до предельных глубин превращения. Проведенные нами исследования позволили установить, что значения предельной степени превращения двойных связей  $\alpha,\omega$ -метакрил-(бис-пропиленгликоль)-1,6-гексаметилендикарбамата [9], определенные из данных рис. 2, а также методом ИК-спектроскопии и с помощью оптиметра ИКВ-3, практически совпадают: 68,0 (ИК-спектроскопия), 71,2 (интерферометрический метод) и 70,1% (определенено с помощью оптиметра ИКВ-3).

В этом опыте концентрация фотоинициатора (метилового эфира бензоина) составляла  $1,1 \cdot 10^{-1}$  моль, исходная толщина слоя композиции  $17,3 \cdot 10^{-3}$  м, источником излучения служила ртутно-кварцевая лампа ДРТ-1000.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что описанная установка может быть успешно использована для изучения кинетики фотоинициированной полимеризации жидких композиций в присутствии кислорода воздуха. При этом немаловажен тот факт, что в качестве объекта исследования могут использоваться не только оптически прозрачные композиции, но и композиционные полимерные материалы различной степени наполнения, а также окрашенные лакокрасочные материалы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Hidemaro Tatemichi, Takahisa Ogasawara. Chem. Economy Engng Rev.*, 1978, v. 10, № 9, p. 37.
2. *Cohen A. B. Industr. Res.*, 1976, v. 18, № 13, p. 39.
3. *Brown K. H. Modern Paint and Coatings*, 1977, v. 67, № 9, p. 41.
4. *Крауфорд Ф. Волны*. М.: Наука, 1976. 527 с.
5. *Борн М., Вольф Э. Основы оптики*. М.: Наука, 1973. 719 с.
6. *Ландсберг Г. С. Оптика*. М.: Изд-во технико-теорет. лит-ры, 1957. 759 с.
7. *Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации*. М.: Наука, 1966. 300 с.
8. *Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения*. М.: Наука, 1974. 243 с.
9. *Спирин Ю. Л., Гудаэрс С. С., Магдинец В. В., Крижановская Г. В. Докл. АН СССР*, 1974, т. 216, № 3, с. 578.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
28.VII.1983

**INTERFEROMETRIC DEVICE FOR STUDY OF PHOTOPOLYMERIZATION  
OF LIQUID COMPOSITIONS IN THE PRESENCE OF AIR OXYGEN**

*Gudzera S. S., Gvozdovskii V. T., Karnaugh A. P.,  
Daviskiba P. M., Ugro N. G., Grishchenko V. K.*

**S u m m a r y**

The interferometric device permitting to obtain the continuous information about the degree of conversion of reactive groups of liquid compositions during their thin-layer photoinitiated polymerization in the presence of air oxygen is described.