

по преимуществу процессы образования трехмерных сеток, поскольку выше температуры стеклования модуль упругости пропорционален числу поперечных связей [12]. Результаты, приведенные на этом рисунке, показывают насколько неполным может быть суждение о завершенности процесса отверждения по величине  $\beta$ . По этому параметру процесс отверждения для исследованной системы завершается по истечении 150 мин, тогда как на самом деле реакции сшивания заканчиваются только за 285–300 мин (когда  $\beta_p \approx 1$ ).

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что распространенные полуколичественные методы оценки способности связующих к отверждению (время желатинизации на полимеризационной плитке и количество нерастворимых веществ) не всегда могут служить объективной характеристикой технологических свойств отверждаемых олигомерных композиций. Для этой цели более информативны реологические методы исследования кинетики отверждения, использование которых позволяет характеризовать все стадии процесса отверждения по практически важным физико-механическим свойствам реакционной системы (вязкости и модулю упругости).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Розенберг Б. А. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1975, с. 39.
2. Пластики конструкционного назначения (реактопласты)/Под ред. Тростянской Е. Б. М.: Химия, 1974.
3. Барановский В. В., Дулицкая Г. М. Слоистые пластики электротехнического назначения. М.: Энергия, 1976, с. 288.
4. Бобылев О. В., Кудрявцев В. В., Левин Б. И. Производство электроизоляционных материалов. М.: Высшая школа, 1976.
5. Кац Л. Х., Махаринский Е. Г., Хазина И. З., Швецова Э. М., Астахов П. А., Голубенкова Л. И., Чубисова Е. И. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М.: НИИЭХИМ, 1979, № 10, с. 7.
6. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1983.
7. Жинкина Л. Н., Полякова Л. Л., Тарасов Е. В. Пласт. массы, 1969, № 4, с. 28.
8. Babayevsky P. G., Gillham J. K. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 7, p. 2067.
9. Gillham J. K. Polymer Engng Sci., 1979, v. 19, № 676, p. 676.
10. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Батизат В. П., Чернов Ю. П., Климова И. В., Моказеева Т. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 2149.
11. Bell J. P. J. Polymer Sci. A-2, v. 8, № 2, p. 417.
12. Прут Э. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1980.

Научно-производственное объединение  
«Пластмассы»

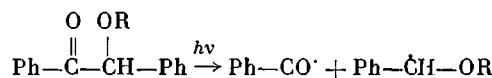
Поступила в редакцию  
29.VIII.1983.

УДК 541(64+14)

#### ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ, ИНИЦИРОВАННАЯ БЕНЗОИНАМИ, В ПРИСУТСТВИИ ДОНОРОВ ЭЛЕКТРОНА

*Гранчак В. М., Чемерская З. Ф., Токарчик З. Г.,  
Лазаренко Э. Т., Дилунг И. И.*

Бензоин и его эфиры широко используются в качестве инициаторов фотополимеризации виниловых мономеров [1, 2] и олигомеров [3]. При этом предполагается [4], что под действием света карбонильное соединение диссоциирует на два радикала, которые и инициируют цепь полимеризации



Один наиболее существенный недостаток этих инициаторов заключается (в особенности для тонких слоев) в большом индукционном периоде фотополимеризации и низкой светочувствительности систем. В большинстве случаев это объясняется ингибирующим влиянием растворенного кислорода, приводящим к повышению порога гель-эффекта.

С другой стороны, известно, что добавка к олигоэфиракрилатам солей тяжелых металлов [5] или аминов [6] способствует их полимеризации. Поэтому представляло интерес использовать такие добавки и в реакциях фотополимеризации, особенно те из них, которые легко окисляются кислородом воздуха.

В данной работе приведены результаты, полученные при изучении инициирующего действия бензоинов в реакциях фотополимеризации олигоэфиракрилатов в присутствии добавок триэтаноламина и  $\text{SnCl}_2$ .

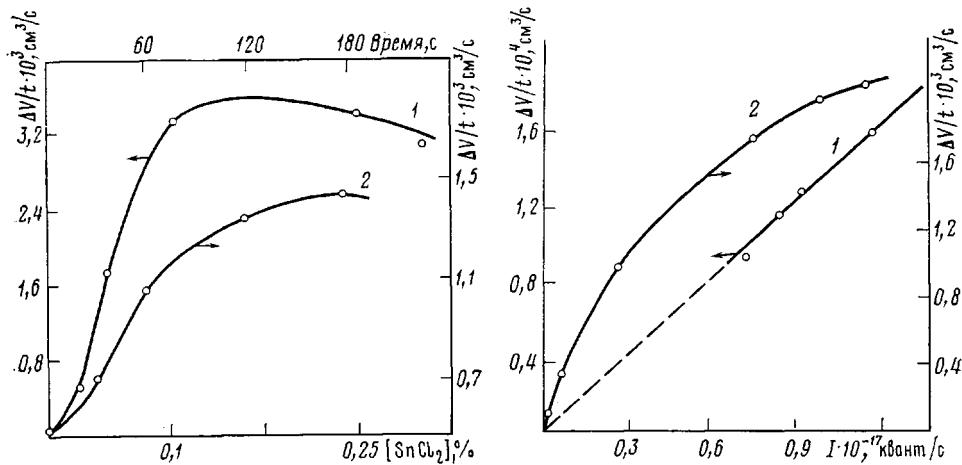


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Влияние концентрации хлористого олова (1) и продолжительности продувки аргоном (2) на скорость фотополимеризации олигоэфиракрилатов в присутствии метилового эфира бензоина

Рис. 2. Влияние интенсивности света на фотополимеризацию композиции в отсутствие (1) и в присутствии  $\text{SnCl}_2$  (2)

В качестве среды использовали смесь олигоэфиракрилатов  $\alpha,\omega$ -метакрил-(бисдиэтилгликольфталата) (МДФ-2) и три(оксиэтилен)- $\alpha,\omega$ -диметакрилата (ТГМ-3) в соотношении 83 : 15. Олигоэфиракрилаты МДФ-2 (ТУ 12-00181-65) и ТГМ-3 (ТУ 6-16-2070-76) применяли без дополнительной очистки. Бензоин и его метиловый эфир очищали перекристаллизацией из этилового спирта. Триэтаноламин, перегнанный при пониженном давлении, использовали без дополнительной очистки.  $\text{SnCl}_2$  (ГОСТ 36-68) обезвоживали по методике [7].

Скорость фотополимеризации измеряли дилатометрически. Конструкция дилатометра подробно описана в работе [8]. Рабочей средой служил насыщенный водный раствор  $\text{NaCl}$ . Исследуемая среда находилась в реакционном объеме, имеющем толщину 0,5 см и диаметром 1,5 см. Она была отделена от рабочего раствора дилатометра ПЭ-пленкой. Дилатометр терmostатировали при 26°. Свет с  $\lambda=365$  нм выделялся из спектра лампы ДКСШ-1000 комбинацией светофильтров УФС-2 и БС-7.

В качестве критерия скорости фотополимеризации при постоянных значениях контракции  $F$ , объема олигоэфиракрилатов  $V$  и концентрации использовали величину изменения объема во времени  $\Delta V/t$  ( $\text{cm}^3/\text{s}$ ).

На рис. 1 приведены результаты изучения влияния концентрации  $\text{SnCl}_2$  на скорость фотополимеризации композиции на основе МДФ-2 и ТГМ-3 в присутствии 0,25% метилового эфира бензоина. Как следует из рисунка, наличие даже небольшого количества  $\text{SnCl}_2$  (0,025%) приводит к значительному росту скорости фотополимеризации. С увеличением концентрации до 0,1% она возрастает в ~30 раз. Весьма показательно, что при этом падает и индукционный период: в отсутствие  $\text{SnCl}_2$  он измеряется

часами, а в присутствии 0,25%  $\text{SnCl}_2$  близок к нулю. Скорость фотополимеризации была рассчитана на основании кинетических кривых, представленных в координатах  $\Delta V$  — время. При этом для определения тангенса угла наклона использовался прямолинейный участок кривой; индукционный период во внимание не принимался.

Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{SnCl}_2$  ( $>0,25\%$ ), как видно из рис. 1, не приводит к заметным изменениям скорости фотополимеризации. Укажем, что аналогичным образом хлористое олово влияет и на скорость фотополимеризации олигоэфиракрилатов в присутствии бензоина: при добавке к 0,5%  $\text{SnCl}_2$  в систему, содержащую 0,5% бензоина, скорость фотополимеризации увеличивается на порядок.

Было также изучено влияние интенсивности света<sup>1</sup> на скорость фотополимеризации в присутствии метилового эфира бензоина и  $\text{SnCl}_2$ . Концентрация последнего в этих опытах составляла 0,05%. Соответствующие результаты, полученные в присутствии  $\text{SnCl}_2$ , приведены на рис. 2 и 3. Как видно из рисунков, скорость фотополимеризации в начальный период растет с увеличением интенсивности света и концентрации метилового эфира бензоина.

Обращает на себя внимание, что в большинстве случаев (рис. 1–3) рост скорости фотополимеризации обнаруживает тенденцию к насыщению. Однако в отсутствие  $\text{SnCl}_2$  (рис. 2, кривая 1) наблюдается пропорциональная зависимость между интенсивностью падающего света и скоростью фотополимеризации. Кроме того, как видно из рис. 3 (кривая 2) запредельование скорости фотополимеризации в отсутствие  $\text{SnCl}_2$  наблюдается лишь при значительных концентрациях метилового эфира бензоина.

Возникновение плато во всех случаях, очевидно, связано с ростом вероятности обрыва цепи на первичных радикалах. Действительно, увеличение концентрации инициатора,  $\text{SnCl}_2$ , интенсивности действующего света приводит к росту выхода первичных радикалов, что увеличивает вероятность обрыва цепи на них.

Теоретическое выражение для начальной стационарной скорости фотополимеризации, как известно, имеет вид

$$v = k [C]^{0.5} I^{0.5} [M],$$

где  $k$  — константа пропорциональности,  $[C]$  и  $[M]$  — концентрации инициатора и мономера соответственно,  $I$  — интенсивность действующего света.

Нужно, однако, сказать, что полученные нами кинетические зависимости носят более сложный характер. Так, при низких концентрациях инициатора и интенсивности действующего света показатель степени при концентрации инициатора и интенсивности света превышает величину 0,5, как это видно из рис. 2 и 3 соответственно. Последнее указывает на то, что в изучаемых случаях обрыв цепи осуществляется не рекомбинацией макрорадикалов, иначе соблюдалась бы зависимость  $v \sim \sqrt{[C]I}$ . Примечательно, что в области больших значений концентраций инициатора и интенсивности света показатель степени при них становится меньше 0,5, что хорошо видно из кривых, приведенных на рис. 2 и 3.

Полученные зависимости скорости фотополимеризации от рассматриваемых кинетических параметров характерны для вязких сред [9] и глубоких степеней превращения [6], что соответствует условиям данных опытов. Действительно, в этих условиях лимитирующей стадией фотополимеризации является диффузия, и, следовательно, константа скорости процесса определяется физическими свойствами реагирующих частиц (размером, формой) и среды (вязкостью, структурой). Вероятно, что эти обстоятельства и приводят к отклонению показателей степени при

<sup>1</sup> Интенсивность света изменялась с помощью откалиброванных металлических сеток.

концентрации инициатора и интенсивности света в уравнении для скорости полимеризации.

Представляется важным, что присутствие  $\text{SnCl}_2$  не сказывается на характере зависимостей скорости фотополимеризации от концентрации инициатора и интенсивности света, хотя добавки его значительно увеличивают скорость фотополимеризации. Такое же действие на скорость фотополимеризации оказывает триэтаноламин (рис. 4), хотя она возрастает не столь значительно. Обнаруженный эффект в этих опытах вряд ли может быть объяснен простым аддитивным действием  $\text{SnCl}_2$  или триэтаноламина на кинетику фотополимеризации. Так, скорость процесса при облучении светом с  $\lambda=365$  нм в присутствии  $\text{SnCl}_2$ , но в отсутствие бензоина или его

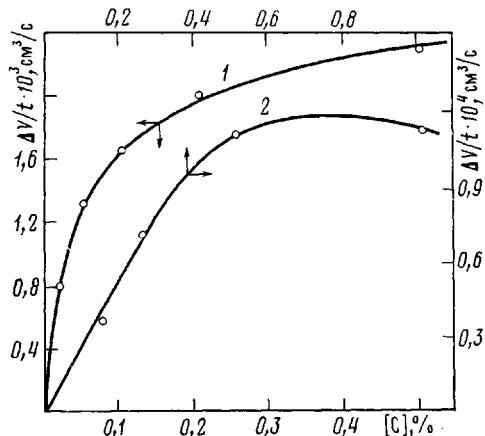


Рис. 3

Рис. 3. Влияние концентрации метилового эфира бензоина на фотополимеризацию олигоэфиракрилатов в присутствии 0,05%  $\text{SnCl}_2$  (1) и в его отсутствие (2)

Рис. 4. Влияние концентрации триэтаноламина на скорость фотополимеризации композиций в присутствии метилового эфира бензоина

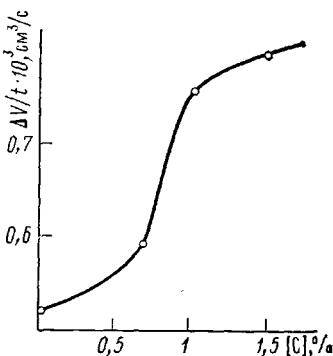


Рис. 4

метилового эфира весьма мала, а триэтаноламин и вовсе не инициирует фотополимеризацию.

Существенным является вопрос о механизме влияния добавок на скорость фотополимеризации. Можно предположить, что добавка  $\text{SnCl}_2$  и триэтаноламина к олигоэфиракрилатам повышает их надмолекулярную организацию в результате комплексообразования. Это, как известно [10], может привести к увеличению скорости фотополимеризации, что имеет место при полимеризации олигоэфиракрилатов в присутствии  $\text{SnCl}_4$  [5].

Однако проведенный нами анализ спектров поглощения в видимой, УФ- и ИК-областях не дал основания для выводов о комплексообразовании. С этим согласуются и результаты, показавшие, что относительное увеличение скорости фотополимеризации в присутствии  $\text{SnCl}_2$  различно для разных инициаторов. Так, при использовании в качестве инициатора метилового эфира бензоина скорость возрастает в 30 раз, в присутствии бензоина она повышается в 10 раз, а система бензофенон — амин увеличивает скорость всего в 6 раз. Действительно, если бы в основе повышения скорости фотополимеризации лежало комплексообразование добавок с олигомером (процесс, независимый от фотохимической стадии), то природа инициатора вряд ли могла бы оказывать влияние на кинетику фотополимеризации. Более того, полученные результаты указывают на то, что рассматриваемые добавки участвуют в фотохимической стадии процесса.

Наиболее естественным представляется предположение о том, что роль добавок сводится к блокированию присутствующего в системе растворенного кислорода, ингибирующего фоторазложение бензоинов [11]. Подоб-

яое утверждение было приведено также в работе [12] для объяснения факта увеличения скорости полимеризации в присутствии  $\text{SnCl}_2$ , инициированной хинонами. Эта точка зрения подтверждается и данными рис. 1 (кривая 2), из которого видно, что продувка композиции инертным газом значительно увеличивает скорость фотополимеризации. Более того, наблюдается полная аналогия в зависимости скорости фотополимеризации от концентрации  $\text{SnCl}_2$  (рис. 1, кривая 1) и времени продувки композиции инертным газом (рис. 1, кривая 2) в отсутствие хлористого олова.

Из литературы известно, что под действием света олово (II), может окисляться растворенным кислородом до олова (IV) [13]. Вполне возможно, что реакция окисления олова сенсибилизируется бензоинами. При этом растворенный кислород, который, как правило, идет на ингибирование полимеризации [14], расходуется, что, естественно, должно приводить к увеличению скорости фотополимеризации.

Вполне допустимо, что таков же механизм действия на фотополимеризацию триэтаноламина, легко окисляемого кислородом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Pat. 1198259 (Brit).—Printed in Chem. Abstrs, 1970, v. 79, 57311.
2. Plambeck L. Pat. 2760863 (U. S. A.).—Printed in Chem. Abstrs, 1956, v. 50, 16498.
3. Бабич А. Р., Лазаренко Э. Т., Токарчик З. Г. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1974, т. 24, с. 204.
4. Chinmayanandam R. B., Melville H. W. Trans. Faraday Soc., 1954, v. 50, p. 73.
5. Липатова Т. Э. Катализическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка, 1974. 207 с.
6. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974. 242 с.
7. Руководство по препаративной неорганической химии/Под ред. Брауера Г. Б. М.: Изд-во иностр. лит., 1956, с. 347.
8. Чайко А. К., Спирин Ю. Л., Магдинец В. В., Драгилева Р. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 96.
9. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 483.
10. Литвинов Ю. С., Хайленко Л. В., Зборжил Л. С. Докл. АН СССР, 1968, т. 179, № 1, с. 141.
11. Fonassier J.-P., Jongnot D.-J., Faure J. C. r. Acad. Sci. C., 1977, v. 248, p. 643.
12. Pat. 942158. (Brit).—Printed in Chem. Abstrs, 1964, v. 60, 8822.
13. Cohen R. L., D'Amico J. F., Fest K. W. J. Elechtrochem. Soc., 1971, v. 118, № 11, p. 2042.
14. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. 301 с.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила в редакцию  
19.IX.1983

УДК 541(64+15):547(391+538.141)

#### РАДИАЦИОННАЯ ПРИВИВОЧНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И СТИРОЛА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ ДОЗЫ

Алиев Р.Э., Кабанов В. Я.

Широкое распространение ускорителей электронов в современной радиационно-химической технологии определяет актуальность исследования процессов при высоких мощностях доз. Вместе с тем закономерности радиационной полимеризации и прививки в этих условиях изучены совер-