

УДК 541(14+64)

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПО ТОЛЩИНЕ СЛОЯ ПОЛИМЕРА ПРИ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ КОМПОЗИЦИЙ

Маслюк А. Ф., Храновский В. А., Грищенко В. К., Липатов Ю. С.

Выяснен кинетический характер изменения степени превращения на различных участках слоя образующегося полимера в процессе послойной фотополимеризации жидких фотополимеризующихся композиций. Методом МНПВО экспериментально установлен факт постоянства степени превращения (40–45%) в процессе фотополимеризации в движущемся (в глубь жидкой фотополимеризующейся композиции фронтально УФ-излучению) полимерном слое на границе раздела полимер – жидкая фотополимеризующаяся композиция.

Ранее было показано [1], что особенностью послойного механизма формирования полимеров является уменьшение скорости фотополимеризации по толщине в глубь слоя жидкой фотополимеризующейся композиции (ЖФПК), полностью обусловленное градиентом освещенности в области длин волн максимума ее светочувствительности. Нами также обнаружено, что наличие градиента скорости фотополимеризации по толщине слоя ЖФПК обуславливает и градиент степени фотохимического превращения композиции по толщине образующегося полимера.

В настоящей работе выяснен характер изменения степени превращения в процессе послойной фотополимеризации ЖФПК на различных участках слоя образовавшегося полимера.

Исследование послойного формирования полимера проводили на примере ЖФПК, состоящей из олигоуретанакрилата ОУА-2000Г (90 вес.%) [2], α, ω -диметакрилат-тристиленгликоля ТГМ-3 (9,5 вес.%) и фотоинициатора – изобутилового эфира бензола (0,5 вес.%). Очищали ТГМ-3 адсорбционным методом [3]. Источником УФ-излучения служила лампа ЛУФ-80 с потоком излучения в интервале длия волны 300–400 нм, энергетическая освещенность которой в приемной плоскости равна 10,54 Вт/м². Кинетические исследования фотоинициированной полимеризации проводили при одностороннем УФ-облучении слоя ЖФПК толщиной $1 \cdot 10^{-2}$ м с использованием дилатометра [1]. Полимеризацию ЖФПК осуществляли до заданной толщины, варьируя время УФ-облучения. Образовавшуюся полимерную пленку отделяли от незаполимеризовавшейся композиции, тщательно промывали в CCl_4 и вакуумировали до полного его удаления. Затем измеряли толщину полимерной пленки и определяли степень превращения α (%) верхнего, нижнего и среднего поверхностных слоев полимера (ПСП). Верхний ПСП – полимерный слой, образующийся на стеклянной пластине дилатометра при экспонировании со стороны этой пластины. Нижний ПСП – полимерный слой на границе раздела полимер – ЖФПК. Глубину полимеризации в среднем слое полимера определяли путем среза образца на две равные по толщине пленки и записи ИК-спектров этих пленок. Глубину полимеризации определяли по уменьшению интенсивности полосы 1640 см⁻¹ (валентные колебания двойных связей C=C), пропорционально уменьшению концентрации метакрилатных связей C=C в исходной ЖФПК. Внутренним стандартом служила полоса 1600 см⁻¹ (колебание бензольного кольца), интенсивность которой не изменяется при фотохимическом превращении ЖФПК в полимер. ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20 методом МНПВО [4], используя призму-параллелепипед из КРС-5 с углом падения 45°. Для повышения точности разделения полос спектры записывали на широкой развертке (0,1 м на 100 см⁻¹) со скоростью сканирования 25 см⁻¹/мин. Эффективная глубина проникновения ИК-излучения при условии полного внутреннего отражения в указанном спектральном диапазоне составляла величину $\sim (1-2) \cdot 10^{-6}$ м.

Как видно из рис. 1, зависимость изменения глубины превращения от времени УФ-облучения по толщине слоя полимера в верхнем поверхностном слое (кривая 1), нижнем (кривая 2) и среднем слоях полимера

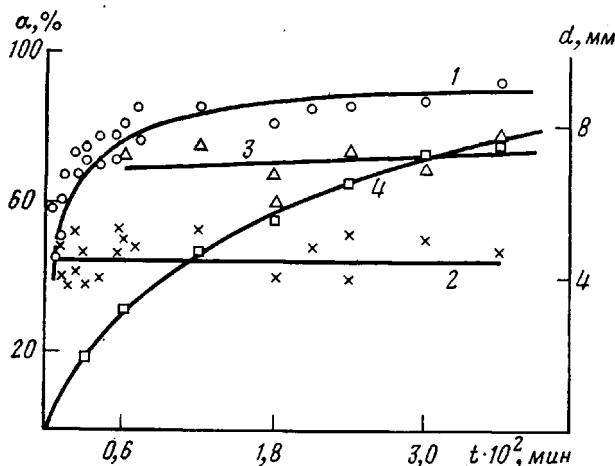


Рис. 1. Зависимость глубины превращения при образовании полимера α от времени УФ-облучения t : 1 – верхний ПСП, 2 – нижний ПСП, 3 – средняя часть полимерной пленки, 4 – изменение толщины образовавшегося полимера d во времени. Толщина слоя ЖФПК не ограничена

(кривая 3) имеет разный характер с резко отличающимися друг от друга величинами степени превращения. Что же касается изменения толщины образующегося полимерного слоя d от времени экспозиции, то вначале процесс послойного образования (наращивания) полимера (кривая 4) развивается с достаточно высокой скоростью, а затем замедляется, стремясь к определенному пределу толщины полимера, соответствующему данной экспозиции. При сравнительно малом времени УФ-облучения ЖФПК (6–8 мин) образуется полимерный слой толщиной $\sim (0,3–0,5) \cdot 10^{-3}$ м, имеющий α в верхнем ПСП $\sim 45–50\%$. Примерно такую же величину α имеет и нижний слой полимера на границе раздела полимер – ЖФПК. С увеличением продолжительности облучения до 120 мин и выше степень превращения верхнего поверхностного слоя полимера увеличивается до предельной глубины превращения $\alpha_{\text{пр}} \sim 85–90\%$, что находится в соответствии с приведенными в работе [5] данными по величине $\alpha_{\text{пр}}$ полимера, полученного под действием УФ-излучения.

Особое внимание обращает на себя кривая 2 рис. 1, прямолинейный характер которой относительно экспозиции свидетельствует о том, что степень превращения нижнего ПСП при послойной фотополимеризации – величина постоянная и составляет $\sim 40–45\%$.

Наблюдаемый экспериментальный факт постоянства степени превращения полимерного слоя ($40–45\%$) фронтально движущегося в глубь слоя ЖФПК, находящегося на границе раздела полимер – ЖФПК, можно объяснить с позиций кинетической модели формирования структуры полимерного материала в ходе трехмерной полимеризации [6, 7] и теории радикально-инициированной трехмерной полимеризации при глубоких степенях превращения [8]. В настоящее время, согласно кинетической модели формирования полимеров, в объеме макромолекулярной сетки образуется полимерный материал, состоящий из густосшитых микрогелей (зерен) и слабосшитых рыхлых прослоек между ними, формируя так называемую микрогетерогенную структуру. Микрогетерогенность при трехмерной радикально-инициированной полимеризации практически зарождается с самого начала превращения путем нарашивания массы частиц микрогеля без увеличения их концентрации в реакционной среде. При достижении определенных размеров зерен начинается процесс агрегации их друг с другом (увеличение числа контактов с определенным минимальным коэффициентом упаковки), но не в полной мере, а лишь частично с образованием рыхлой сетки из этих зерен, в ячейках которой находится композиция. Как показано [7], такая рыхлая структура из возникших в начале полимеризации зерен, а затем «выросших» образуется при глубине полимеризации $\sim 35\%$.

Величина степени полимеризации 40–45% в нашем случае обусловлена, по-видимому, тем, что мы фиксируем несколько более глубокий процесс, когда наступает интенсивная стадия сращивания зерен и образовавшаяся из них сетка уже не может быть разрушена действием растворителя при отделении ЖФПК от полимера. Для объяснения постоянства α в полимере на границе раздела полимер – ЖФПК с точки зрения образования микронеоднородной структуры полимера предположим, что зерна имеют шарообразную форму, рост их размеров пропорционален и приблизительно одного порядка. При этом допускаем, что, достигнув определенных размеров, шары соприкасаются по двум законам плотнейшей упаковки – кубическому и гексагональному. Коэффициент упаковки для обоих случаев можно вычислить как отношение суммарного объема шаров к объему соответствующих геометрических фигур. В случае кубической упаковки этот коэффициент $K_c=0,525$. Для гексагональной упаковки (параллелепипед с двугранным углом 60°) получаем $K_r=0,70$. Предположим, что упаковка шаров в основном идет по этим двум законам равновероятным образом, тогда средняя величина коэффициента упаковки $K_{cp}=0,610$.

Глубина фотополимеризации в полимерном слое на границе полимер – ЖФПК, определенная методом ИК-спектроскопии (40–45%), является средней величиной степени превращения α_{cp} , для которой можно написать соотношение $\alpha_{cp}=K_{cp}\alpha_m+(1-K_{cp})\alpha_n$, где α_m и α_n – глубина превращения в микрогеле и в прослойке между зернами, %.

Исходя из данных эксперимента (рис. 1, кривая 2), представим, что

$$40-45\% = 0,61\alpha_m + 0,39\alpha_n \quad (1)$$

На основании ИК-спектроскопических исследований величину степени превращения в прослойках между зернами, входящую в соотношение (1), оценивали методом ИК-анализа проб ЖФПК, взятых непосредственно с поверхности полимерного слоя, которые не обнаружили (в пределах чувствительности метода 2–5%) следов полимеризации (уменьшения концентрации связей C=C). Этот экспериментальный факт указывает, во-первых, на обоснованность предположения, что α_n близка к нулю, и, во-вторых – на существование очень тонкого слоя ЖФПК, в котором развивается процесс фотополимеризации вплоть до образования твердого полимера.

Следовательно, если $\alpha_n=0$ или очень мало, то из соотношения (1) предельно достижимая глубина превращения в микрогелях на данном этапе процесса составляет $\alpha_m=65-74\%$. В случае, если даже $\alpha_n=10\%$, предел этот понижается до $\alpha_m=59-67\%$. Однако при условии, что коэффициент упаковки в данном полимеризационном процессе – величина переменная и изменяется от минимального до максимального значения при переходе от рыхлой сетки к густосшитой структуре, величина α_m будет повышаться, о чем свидетельствуют расчетные данные. Допустим, что рыхлая сетка ($\alpha_{cp}=40-45\%$, $\alpha_n=0$) представляет собой систему с плотнейшей кубической упаковкой ($K_c=0,525$), тогда $\alpha_m=76-86\%$. Дальнейшее увеличение средней степени превращения в полимере до 60% (рис. 1, кривая 1) связано с повышением числа контактов между зернами в микрогетерогенной структуре и соответственно увеличением коэффициента упаковки без существенного возрастания степени превращения в зернах $\alpha_m \approx 76-86\%$. При достижении максимального числа контактов между зернами, когда проявляется уже гексагональная форма плотнейшей упаковки зерен ($K_r=0,70$), процесс активного фотохимического превращения, по-видимому, перемещается в область прослоек между зернами. В последних при этом полимеризация значительно замедляется.

Кривая 1 (рис. 1) показывает, что достижение в полимере $\alpha_{cp}=90\%$ может соответствовать следующим наиболее вероятным случаям глубины превращения в зернах и прослойках между ними: $\alpha_m=90\%$ и $\alpha_n=90\%$; $\alpha_m=92\%$ и $\alpha_n=87\%$; $\alpha_m=95\%$ и $\alpha_n=78\%$. Такое приближенное рассмотрение степени превращения в элементах микрогетерогенной структуры

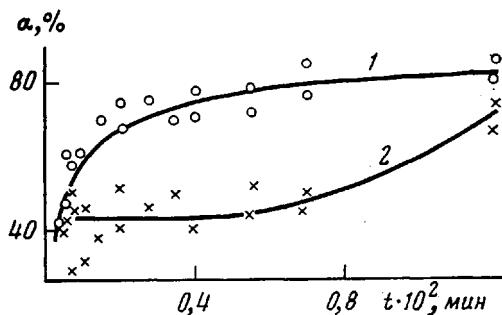


Рис. 2. Зависимость глубины превращения α от времени УФ-облучения: 1 – верхний ПСП, 2 – нижний ПСП. Толщина слоя ЖФПК $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$

полимеров свидетельствует о том, что максимальная глубина фотохимического превращения в микрогелях колеблется в пределах 90–95%, а в прослойках между ними 78–90%, что согласуется с данными, полученными в работах [5–7].

Таким образом, можно заключить, что наблюдаемое постоянство средней глубины превращения в полимерном слое на границе раздела полимер – ЖФПК (40–45%) обусловлено изменением (увеличением) глубины полимеризации в микрогелях и находится в пределах 65–74%, т. е. до момента начала эффективной полимеризации в прослойках между микрогелями. Этот период полимеризации характеризуется образованием линейных агрегатов, когда между зернами успевает возникнуть лишь какое-то ограниченное число контактов; структура существует во времени, ограниченном изменением указанной выше степени превращения.

Как известно, в основе структурно-физических превращений полимеризационноспособной композиции в трехмерный полимер в предположении микронеоднородной структуры этой системы лежит совокупность кинетических, термодинамических и топохимических факторов. Основным кинетическим фактором, обуславливающим, по-видимому, экспериментальный факт постоянства $\alpha_{ep}=40–45\%$ фронтально движущегося полимерного слоя на границе раздела полимер – ЖФПК с $\alpha_m=76–86\%$, является различная зависимость диффузионно-лимитированных скоростей реакции роста и обрыва цепи от вязкости реакционной среды [8]. Если учесть, что константа роста с увеличением глубины превращения практически не меняется и изменение это становится заметным лишь при $\alpha=50–70\%$, то константа обрыва цепи очень чувствительна к изменению вязкости среды и при таких глубинах превращения имеет чрезмерно низкие значения. К этому следует добавить, что при $\alpha_m=76–86\%$ эффективность инициирования достигает также крайне низких значений [8]. Поэтому дальнейшая полимеризация в микрогелях резко тормозится уже по законам кинетики ограниченной диффузией при глубоких степенях превращения.

Полученные данные по степени превращения в средней части прослойки образующегося полимера (рис. 1, кривая 3), показывают, что начиная с толщины полимера $\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ (толщина начала экспериментально возможного определения α в среднем слое полимера) и до больших толщин полимера порядка $(7–8) \cdot 10^{-3} \text{ м}$ и выше α изменяется незначительно от 70 до 75%.

Установленная степень превращения в среднем ($\sim 70\%$), в верхнем ($\sim 85\%$) и в нижнем ПСП – на границе раздела полимер – ЖФПК ($\sim 45\%$) позволяет заключить, что наблюдаемое уменьшение глубины полимеризации по толщине образовавшегося слоя полимера носит нелинейный характер. Таким образом, при послойной фотоинициированной полимеризации в рассматриваемых нами композиционных светочувствительных системах степень превращения не превышает 90–95% в верхнем ПСП, в среднем слое формируемого полимера и в полимере на границе полимер – ЖФПК.

Несколько иной характер кинетической зависимости глубины полимеризации от продолжительности УФ-облучения (рис. 2) наблюдается для процесса послойной полимеризации ЖФПК в случае, когда фронт движущегося полимерного слоя достигает предельной заранее заданной толщины, например, фотоотверждаемый слой ЖФПК равен $2 \cdot 10^{-3}$ м.

Из данных, представленных на рис. 2, видно, что при УФ-облучении в течение ~ 5 мин глубина отверждения тонких полимерных пленок с обеих сторон находится в пределах $\alpha=40-50\%$. По мере увеличения экспозиции α верхнего ПСП растет и довольно быстро, стремясь к предельному значению, равному $\sim 85\%$ при 120 мин экспозиции (кривая 1). Глубина фотохимического превращения нижнего ПСП (кривая 2) составляет величину $\alpha_{sp}=45\%$ и остается постоянной во времени до $\sim 40-50$ мин УФ-облучения, пока фронт фотополимеризации не достигнет заданной толщины слоя ЖФПК равного $2 \cdot 10^{-3}$ м. Затем, как это следует из рис. 2, дальнейшее УФ-облучение уже образовавшегося полимера ведет к увеличению степени превращения нижнего ПСП (кривая 2), который в пределе стремится к той же величине $\alpha=85\%$, что и в верхнем ПСП (кривая 1), т. е. происходит выравнивание глубины превращения по всей заданной толщине полимера.

Таким образом, результаты, представленные на рис. 1 и 2, показывают не только существование экспериментально установленного градиента глубины превращения в полимере при послойной фотополимеризации ЖФПК на основе полимеризационноспособных олигомеров, но и раскрывают гетерогенный характер изменения степени превращения на различных по толщине участках реакционной смеси в процессе протекания полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маслюк А. Ф., Храновский В. А., Сопина И. М., Березницкий Г. К., Грищенко В. К. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 12, с. 2586.
2. Маслюк А. Ф., Магдинец В. В., Рудьков А. Р., Щепеткина Н. И., Спирин Ю. Л. Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наук. думка, 1970, вып. 6, с. 57.
3. Гудзера С. С., Спирин Ю. Л., Магдинец В. В., Маслюк А. Ф. Синтез и физикохимия полимеров, 1973, вып. 12, с. 101.
4. Храновский В. А. В кн.: Спектроскопия молекул и кристаллов. Киев: Наук. думка, 1978, с. 169.
5. Чайко А. К., Спирин Ю. Л., Магдинец В. В., Драгилева Р. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 96.
6. Липатова Т. Э. Катализитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наук. думка, 1974, с. 68.
7. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983, гл. 2.
8. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 40.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
23.VII.1984

CONVERSION DISTRIBUTION ALONG THICKNESS OF THE POLYMER LAYER DURING PHOTOPOLYMERIZATION OF COMPOSITIONS

Maslyuk A. F., Khranovskii V. A., Grishchenko V. K., Lipatov Yu. S.

Summary

The kinetic character of the change of conversion in various parts of the formed polymer layer during layered photopolymerization of liquid photopolymerized compositions is shown. Constancy of conversion (40-45%) during photopolymerization in the polymer layer in the polymer - liquid photopolymerized composition interface moving into the depth of the composition is experimentally found by ATR method.