

ство иллюстрирует более полярную природу сополимеров с имидными звеньями и сольватирующий характер бензилового спирта как растворителя. При увеличении доли *n*-ДВБ в тройной системе от 10 до 33 мол. % (табл. 2) набухаемость в ацетоне сначала резко понижается, а с увеличением содержания *n*-ДВБ выше 15 мол. % практически не изменяется. Заметная пористость сополимера возникает только при содержании *n*-ДВБ > 15 мол. %, достигая значения объема пор 0,79 см³/г, при удельной поверхности 179 м²/г. Формирование пор, возможно, идет по механизму γ -синерезиса.

Гидролизом сополимеров получены карбоксильные катиониты с поларным расположением карбоксильных групп, имеющие обменную способность 240 мг/г по белковому препарату «Дрожжелитин», а также по хрому (III) 40 мг/г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Царик Л. Я. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Киев: Киев. гос. ун-т, 1989. 38 с.
2. Новиков О. Н., Котов В. Г., Лемзяков В. П. А. с 1348330 СССР // Б. И. 1987. № 40. С. 322.
3. Физер Л., Физер М. Синтезы органических препаратов. Т. 12. Л., 1982. С. 115.
4. Новиков О. Н., Царик Л. Я. А. с. 1392076 СССР // Б. И. 1988. № 16. С. 14.
5. Плаченов Т. Г., Колосенцев С. Д. Порометрия. Л., 1988. С. 41.
6. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Ч. 1. М., 1985. С. 84.
7. Len-Feng Kuo, Chun-Yung Chen // J. Appl. Polymer Sci. 1981. V. 26. P. 1117.

Иркутский государственный
университет

Поступила в редакцию
03.01.91

УДК 541(127+64+14):542.952

© 1991 г. В. В. Иванов, Б. Р. Смирнов

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ОПТИЧЕСКИ ПЛОТНЫХ СЛОЯХ В ОТСУТСТВИЕ МАССОПЕРЕНОСА

На основании решения уравнений для фотораспада инициатора установлено, что фотополимеризация в оптически плотных слоях проходит послойно в результате движения узкого фронта в существенно различающихся предельных слоях, когда слой после прохождения фронта становится прозрачным и когда его оптическая плотность не изменяется. Полученные результаты могут значительно облегчить интерпретацию получаемых с помощью ЭВМ.

В фотохимии полимеризационных процессов простые условия, соответствующие приближению оптически тонкого слоя или реактора идеального смешения, практически никогда не выполняются и, таким образом, математический аппарат, соответствующий этим приближениям, неприменим. До сих пор в литературе имелось лишь феноменологическое описание процессов фотополимеризации, не содержащее сколь-нибудь строгой физической модели [1]. В работе [2] были сопоставлены два характерных предельных случая мономолекулярного фотораспада инициатора в условиях, когда массопереносом можно пренебречь. Кинетика фотополимеризации в этих условиях является предметом настоящей статьи.

Уравнения, описывающие изменение интенсивности облучения $I(x, t)$ и концентрации инициатора $c(x, t)$ в слое толщиной L на расстоянии x от облучаемой поверхности, имеют вид

$$\frac{\partial I}{\partial x} = -\epsilon c I - \epsilon^* I \quad (4)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\varphi \varepsilon c I \quad (2)$$

Здесь ε — молярный коэффициент погашения инициатора, $\varepsilon^* = \sum \varepsilon_i c_i$, где c_i — концентрации всех веществ в слое, кроме инициатора; ε_i — их молярные коэффициенты погашения; φ — квантовый выход реакции фотораспада инициатора.

Решение уравнений (1) и (2) в аналитическом виде может быть получено для двух предельных случаев: 1) $\varepsilon^* = 0$; 2) $\varepsilon c + \varepsilon^* = \varepsilon c$; последнее условие реализуется, в частности, когда поглощают только инициатор и продукты его разложения с одинаковыми молярными коэффициентами погашения. Стационарное решение уравнений (1) и (2) в случае (1) при $\varepsilon^* = 0$ имеет вид

$$c = c_0 / (1 + \exp(-\varepsilon c_0 x + \varphi \varepsilon I_0 t)) \quad (3)$$

$$I = I_0 / (1 + \exp(\varepsilon c_0 x - \varphi \varepsilon I_0 t)) \quad (4)$$

При $\varphi = 1$ формулы (3) и (4) совпадают с выражениями, описывающими фотодиссоционную волну [3].

Решение уравнений (1) и (2) в случае (2) имеет вид

$$c = c_0 \exp(-\varphi \varepsilon I_0 t \exp(-\varepsilon c_0 x)) \quad (5)$$

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon c_0 x) \quad (6)$$

В обоих случаях при $L \varepsilon c_0 \gg 4$ реакция осуществляется в результате движения узкого фронта шириной $l = \frac{n}{\varepsilon c_0}$ ($n = e - 4$), в котором происходит резкое падение c от $c \approx c_0$ до $c \approx 0$.

В случае (1) фронт движется с постоянной скоростью

$$v = \frac{\varphi I_0}{c_0},$$

при этом положение фронта определяется формулой

$$x_{\phi p} = \frac{\varphi I_0 t}{c_0} \quad (7)$$

В случае (2)

$$v = \frac{1}{\varepsilon c_0 t} = \frac{\varphi I_0}{c_0} \exp(-\varepsilon c_0 x_{\phi p}), \quad \left(t \geq \frac{1}{\varphi \varepsilon I_0} \right),$$

а зависимость положения фронта от времени имеет вид

$$x_{\phi p} = \frac{\ln(\varphi \varepsilon I_0 t)}{\varepsilon c_0} \quad (8)$$

Форма фронта не искажается диффузионными процессами при

$$D \ll \frac{2\varphi I_0}{\varepsilon c_0^2} \beta,$$

где $\beta = 1$ в случае (1) и $\beta = \exp(-\varepsilon c_0 L)$ в случае (2).

Рассмотрим кинетические закономерности послойной фотополимеризации для характерных предельных случаев (1) и (2). Из уравнения для скорости радикальной полимеризации с квадратичным обрывом

$$\frac{dM}{M} = -k_p k_r^{-1/2} v_r^{1/2} dt$$

следует, что степень превращения Γ равна

$$\Gamma = 1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \exp \left(-k_p k_r^{-\frac{1}{2}} \int_0^t v_n^{-\frac{1}{2}} dt \right) \quad (9)$$

При постепенном протекании процесса фотополимеризации средняя степень превращения по всему слою $\bar{\Gamma}$ такова

$$\bar{\Gamma} = \frac{1}{L} \int_0^L \Gamma(x, t) dx \approx \frac{1}{L} \int_0^{x_{fp}(t)} \Gamma_{np}(x) dx, \quad (10)$$

где $x_{fp}(t)$ координата фронта, равная $\int_0^t v dt$, а $\Gamma_{np}(x) = \Gamma(x, \infty)$ — предельная степень превращения, которая достигается после прохождения фронта.

Случай 1, $\varepsilon^* = 0$. По формуле (3) найдем для скорости инициирования v_n

$$v_n = \left| \frac{dc}{dt} \right| = \frac{\varphi \varepsilon c_0 I_0 \exp(\varepsilon c_0 x - \varphi \varepsilon I_0 t)}{(1 + \exp(\varepsilon c_0 x - \varphi \varepsilon I_0 t))^2}$$

Используя это выражение и подстановку $z = \exp\left(\frac{1}{2}(\varepsilon c_0 x - \varphi \varepsilon I_0 t)\right)$, вычислим входящий в уравнение (9) при $t = \infty$ интеграл

$$\int_0^\infty v_n^{-\frac{1}{2}} dt = 2 \left(\frac{c_0}{\varepsilon \varphi I_0} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty \arctg z = \pi \left(\frac{c_0}{\varepsilon \varphi I_0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Подставляя найденный интеграл в выражение (9) при $t = \infty$, найдем величину $\Gamma_{np} = \Gamma_{t=\infty}$, которая в данном случае оказывается не зависящей от x

$$\Gamma_{np} = 1 - \exp(-\pi b),$$

где $b = k_p k_r^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{c_0}{\varepsilon \varphi I_0} \right)^{\frac{1}{2}}$. Используя найденное значение Γ_{np} и формулы (7) и (10), найдем, что средняя степень превращения по слою равна

$$\bar{\Gamma} = \frac{\varphi I_0 t}{c_0 L} (1 - \exp(-\pi b))$$

Типичные для радикальной фотополимеризации значения параметров следующие: $k_p = 10^3$ л/моль·с; $k_r = 10^7$ л/моль·с; $\varphi \varepsilon I_0 = 10^{-3}$ с⁻¹; $c_0 = 10^{-2} - 10^{-1}$ моль/л. Оценка дает значения b в интервале $b = 1 - 3$, т. е.

$$\bar{\Gamma} \approx \frac{\varphi I_0 t}{c_0 L}, \quad \left(t \leq \frac{c_0 L}{\varphi I_0} \right) \quad (11)$$

Случай 2. $\varepsilon c + \varepsilon^* = \varepsilon c_0 = \text{const}$. Среднее значение ε^* по всему слою за время прохождения фронтом всего слоя равно $\bar{\varepsilon}^* = \frac{\varepsilon c_0}{2}$ [2]. Из формулы (5)

найдем

$$v_n = c_0 z \exp(-z t),$$

где $z = \varphi e I_0 \exp(-\varepsilon c_0 x)$. Используя это выражение и формулу (9), получим

$$\Gamma = 1 - \exp \left(-az^{-\frac{1}{n}} \left(1 - \exp \left(-\frac{zt}{2} \right) \right) \right),$$

Здесь $a = 2 \left(\frac{c_0}{k_r} \right)^{\frac{1}{n}} k_p$. Для приведенных выше значений параметров оценка дает $a = 2 - 6$. Из формулы (5) найдем, что $\exp \left(-\frac{zt}{2} \right) = \left(\frac{c}{c_0} \right)^{\frac{1}{n}}$, т. е.

при $x = x_{fp}$ величина $\exp \left(-\frac{zt}{2} \right)$ существенно меньше единицы и, следовательно, $\Gamma \approx \Gamma_{fp} \approx 1$. Используя формулу (10) в сочетании с выражением (8), найдем, что в случае 2

$$\bar{\Gamma} = \frac{\ln(\varphi e I_0 t)}{\varepsilon c_0 L}, \quad \left(\frac{1}{\varphi e I_0} \leq t \leq \frac{\exp(\varepsilon c_0 L)}{\varphi e I_0} \right) \quad (12)$$

Поскольку предельная степень превращения достигается сразу после прохождения фронта, все соотношения, полученные выше для случая, когда поглощает один инициатор, верны также для случая, когда основной вклад в поглощение вносит отверждаемое вещество. Использованный в настоящей работе молярный коэффициент погашения ε в 2, 3 раза больше обычно измеряемого коэффициента молярной экстинкции. С учетом этого обстоятельства для типичных фотоинициаторов величина $\varepsilon \sim 700$ л/моль·см [1], так что для обычной концентрации инициатора $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л условие оптически плотного слоя $L \varepsilon c_0 \gg 4$ должно выполняться при поглощении одного инициатора для $L \gg 0,1$ см, т. е. при фотополимеризации изделий достаточно большой толщины. Когда поглощает в основном отверждаемое вещество, концентрация которого приблизительно на 2 порядка выше концентрации инициатора, послойное отверждение при том же значении ε должно наблюдаться при $L \gg 10^{-3}$ см, т. е. для достаточно тонких покрытий; в еще более тонких покрытиях должен наблюдаться послойный характер отверждения с несохраняющейся формой фронта.

Таким образом, фотополимеризация в оптически плотных слоях в отсутствие массопереноса протекает послойно как в том случае, когда слой за фронтом становится прозрачным, так и в случае, когда оптическая плотность не меняется в результате химических реакций. В обоих случаях форма фронта не меняется во времени, однако во втором случае движение фронта существенно замедляется. В обоих случаях при типичных значениях параметров фотополимеризации глубина полимеризации за фронтом близка к предельной, так что выражения для средней по слою глубине полимеризации с точностью до множителя $1/L$ совпадают с выражениями для $x_{fp}(t)$ (формулы (11) и (12)). Как прямое следствие уравнений (1) и (2), время завершения полимеризации обратно пропорционально интенсивности облучения и квантовому выходу реакции распада инициатора. Полученные результаты объясняют известные экспериментальные факты послойной фотополимеризации и могут быть использованы при интерпретации результатов, получаемых с помощью ЭВМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маслюк А. Ф., Храновский В. А. Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров. Киев, 1989. 192 с.
2. Иванов В. В., Смирнов Б. Р. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 12. С. 1441.
3. Борович Б. Л., Зуев В. С., Крохин О. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1973. Т. 64. № 4. С. 1184.