

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Бряткие сообщения

Том (Б) 34

1992

№ 2

УДК 541(14+64):542.952

© 1992 г. Ю. Д. Семчиков, С. Ю. Кашаев, З. А. Тихонова,  
Н. А. Копылова, А. А. Голубев, Н. В. Ерегина

### ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНИЦИATORA ПРИ ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Изучена фотополимеризация диметакрилового эфира этиленгликоля и композиций на основе акриловых и метакриловых олигомеров в присутствии различных фотоинициаторов: метилового и изобутилового эфиров бензоина, 2,2-дипропоксицетофенона, 2,2-диметокси-2-фенилацетофенона. Показано, что зависимость максимальной скорости отверждения от концентрации фотоинициаторов различной природы носит экстремальный характер с максимумом при концентрации 1 мас. %. Скорость процесса увеличивается в ряду 2,2-дипропокси-цетофенон <изобутиловый эфир бензоина <метиловый эфир бензоина <2,2-диметокси-2-фенилацетофенон.

Технология получения защитных полимерных оболочек оптических световодов требует высоких скоростей отверждения фотополимеризующихся композиций (**ФПК**), что возможно путем применения соответствующих олигомеров, фотоинициаторов, сенсибилизаторов, а также при наличии мощных источников УФ-излучения [1–3]. Для этих целей перспективно использование олигоэфиуретан(мет)акрилатов и фотоинициаторов (**ФИ**) ароматической природы.

В литературе отсутствуют данные по влиянию природы и концентрации **ФИ** на скорость фотополимеризации указанных систем. Однако есть немногочисленные сведения относительно полимеризации ММА [4, 5] и **ФПК**, содержащих олигомеры эфирмалеината в смеси с полизоцианатом [6]. Отмечено, что при увеличении концентрации **ФИ** скорость процесса сначала растет, а затем падает. С целью выявления общности данного эффекта и выбора оптимального состава **ФПК** были проведены аналогичные исследования для трехмерной полимеризации олигоэфиуретан(мет)-акрилатов в присутствии различных **ФИ**.

В качестве **ФИ** использовали широко применяемые производные бензоина: метиловый (МЭБ) и изобутиловый эфиры бензоина (ИБЭБ), 2,2-дипропоксицетофенон (ДПАФ), 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон (кетальбензил – КБ).

Олигомеры синтезировали в две стадии из лапролов промышленных марок, толуилендиизоцианата (**ТДИ**) и моноакрилового (метакрилового) эфира этиленгликоля. Получено два олигомера Д04-ТА и Т50-ТМ. Первые буквы в названии означают количество ОН-групп в исходном лапроле: Д – две, Т – три. Цифрами обозначена молекулярная масса лапрола (04–400, 50–5000). Первая буква после дефиса указывает на природу взятого для синтеза диизоцианата (Т – **ТДИ**), последняя буква – на природу концевых групп молекулы олигомера: акрилатную (А) или метакрилатную (М).

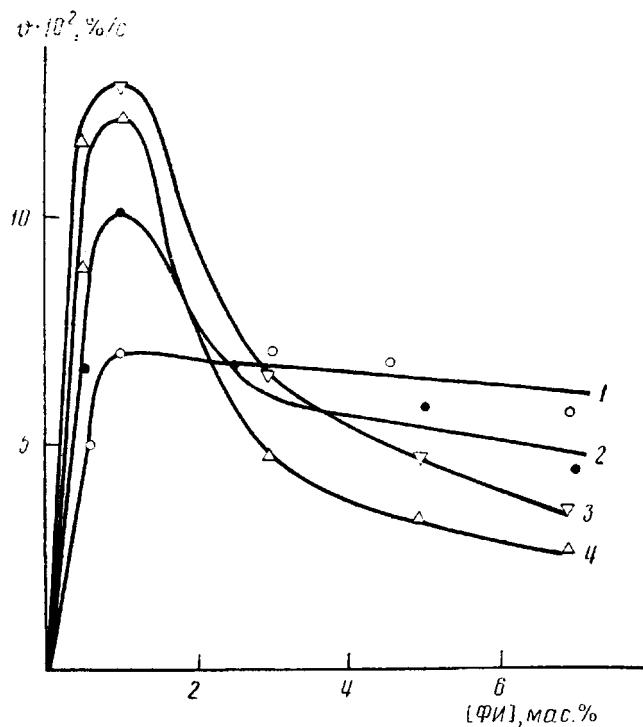


Рис. 1. Зависимость максимальной скорости фотополимеризации ДМЭГ от концентрации ДПАФ (1), ИБЭБ (2), КБ (3) и МЭБ (4). 333 К

В качестве активных разбавителей использовали диметакриловый эфир этиленгликоля (ДМЭГ), диакрилатэтиленгликоля (ДАЭГ), триоксиэтилен- $\alpha$ , $\omega$ -диметакрилат (ТГМ-3), 2-этилгексилакрилат (ЭГА) и N-винилпирролидон (ВП). ДАЭГ синтезировали по реакции этиленгликоля с акриловой кислотой в среде циклогексана в присутствии гидрохинона и бензольсульфокислоты в качестве катализатора при температуре кипения циклогексана. Продукт перегоняли в вакууме, собирая фракцию с  $T_{\text{кип}} = -373$ – $383$  К при 2 мм рт. ст. Остальные разбавители использовали промышленного производства. Предварительно их дополнительно очищали вакуумной перегонкой.

ФИ полимеризации МЭБ и ИБЭБ очищали перекристаллизацией из гексана; ДПАФ и КБ использовали без дополнительной очистки.

Фотополимеризацию изучали на термографической установке при 333 К. Источником света служила УФ-лампа ДРТ-120 с фокусирующим устройством. Расстояние от лампы до термометрических ячеек 0,1 м. Степень превращения в данный момент времени определяли методом графического интегрирования термографических кривых, используя значения теплот полимеризации акриловых и метакриловых олигомеров 77,3 и 66,8 кДж/моль соответственно.

Систематическое изучение кинетики фотополимеризации проводили с использованием ДМЭГ. Для всех изученных ФИ кинетические кривые полимеризации носят S-образный вид, характерный вообще для трехмерной полимеризации [7]. Зависимости максимальных скоростей отверждения от концентрации ФИ различной природы приведены на рис. 1. Видно, что полученные кривые имеют экстремальный характер, не типичный для обычной радикальной полимеризации. Максимум скорости фотополимеризации ДМЭГ наблюдается при концентрации ФИ 1 мас.%. Ско-

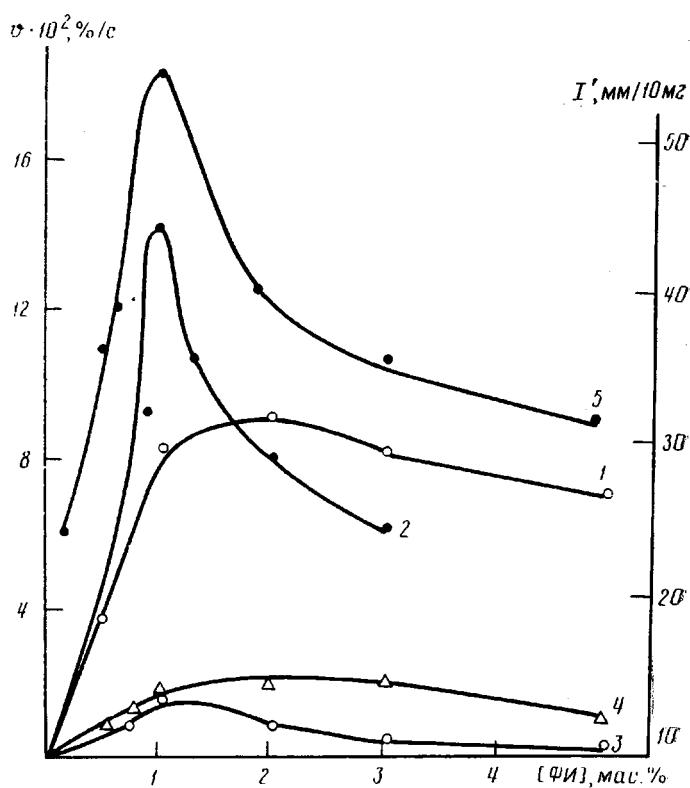


Рис. 2. Зависимость максимальной скорости отверждения (1-4) и интенсивности сигнала ЭПР (5) при фотополимеризации ФПК от концентрации ФИ: 1 – ФПК<sub>1</sub>: ДО4-ТА (70%), ДАЭГ (20%), ЭГА (10%), МЭБ; 2 – ФПК<sub>2</sub>: ДО4-ТА (70%), ДАЭГ (20%), ЭГА (10%), КБ; 3 – ФПК<sub>3</sub>: Т50-ТМ (60%), Н-ВПД (40%), ИБЭБ – ТЭА (1 : 1); 4 – ФПК<sub>4</sub>: Т50-ТМ (60%), ТГМ-3 (40%), ИБЭБ – ТЭА (1 : 1); 5 – ФПК<sub>5</sub>. Интенсивность сигнала ЭПР определяли после 10 мин УФ-облучения при 298 К

рость процесса зависит от природы инициатора и увеличивается в ряду ДПАФ < ИБЭБ < МЭБ < КБ. Наименьшей активностью обладает ДПАФ. Это проявляется в существенно меньшей скорости процесса и слабо выраженным максимуме на кинетической кривой (рис. 1). Наибольшая скорость фотополимеризации обеспечивается использованием в качестве фотонициатора КБ.

Обнаруженный эффект сохраняется при фотополимеризации ФПК, приготовленных на основе олигомеров олигоэфируретанакрилатов (ФПК<sub>1,2</sub>) и олигоэфируретанметакрилатов (ФПК<sub>3,4</sub>) (рис. 2). Таким образом, можно сделать вывод о том, что явление экстремальной зависимости скорости фотоотверждения от концентрации ФИ является общим для систем, образующих при полимеризации трехмерную структуру.

Для объяснения полученных данных были проведены исследования с привлечением метода ЭПР. Взвешенные ампулы с ФПК помещали в терmostатируемый резонатор ЭПР-спектрометра ЕР-200 фирмы «Bruker», в котором непосредственно проводили освещение. Источник УФ-света (лампу ДРТ-120 с фокусирующим устройством и светофильтрами) располагали на расстоянии 0,4 м от резонатора. Кривые накопления записывали с момента появления концевых радикалов, о наличии которых судили по спектру ЭПР. На рис. 2 представлена зависимость относительной интенсивности сигнала ЭПР (приведенной к массе 10 мг)  $I'$  при фотопо-

лизации ФПК, для различных концентраций КБ. Видно, что она полностью воспроизводит кинетическую кривую: максимум на кривой соответствует концентрации инициатора 1 мас.%. Сначала с увеличением концентрации ФИ растет общее число радикалов, инициирующих полимеризацию, при этом в образующихся сшитых микрогетерогенных полимерных частицах возможно их замуровывание, в результате происходит уменьшение константы скорости обрыва и соответственно увеличение скорости фотополимеризации. Дальнейшее повышение концентрации ФИ уменьшает скорость процесса, что связано с возрастанием роли реакций обрыва макрорадикалов внутри сетки на первичных инициирующих радикалах.

#### Список литературы

1. Kitayama Shini // SME Techn. Pap. 1985. Р. 423.
2. Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С. Физ.-хим. основы синтеза и переработки полимеров: Межвуз. сб. Горький, 1986. С. 316.
3. Zimmerman John M., Bishop Timothy E. Pat. 4798852 USA // РЖХим. 1989. № 19. 19У601.
4. Гудзера С. С., Карнаух А. П., Григоренко П. П. Тез. докл. Всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. С. 98.
5. Hutchison J., Ledwith A. // Polymer. 1973. V. 14. № 9. Р. 405.
6. Матюшова В. Г. Дис. ... д-ра хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1988. 316 с.
7. Верлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М., 1968.

Научно-исследовательский институт  
химии при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
19.03.91

УДК 541.64:539.199

© 1992 г. Г. М. Бартенев, В. В. Тулинова, Г. Д. Даниленко

### РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИ- $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛЕ

Методами механической и структурной релаксации в поли- $\alpha$ -метилстироле в интервале температур  $-150\dots+250^\circ$  обнаружено десять релаксационных переходов. Выяснена их природа и структурное происхождение, получены численные значения энергий активации  $U_i$  и предэкспоненциального коэффициента  $B_i$  в уравнении Больцмана – Аррениуса, необходимые для прогнозирования релаксационных свойств полимера. Ряд релаксационных переходов наблюдается как в поли- $\alpha$ -метилстироле, так и в ПС и бутадиен-метилстирольном сополимере.

Релаксационные явления в поли- $\alpha$ -метилстироле (ПМС) фактически не исследованы. В полистироле, отличающемся от ПМС отсутствием боковой группы  $\alpha\text{-CH}_3$ , релаксационные переходы исследованы довольно подробно [1–6]. Эти результаты обобщены в работе [6].

Ниже представлено повторяющееся звено полимерных молекул ПМС.

Из химической структуры звена можно предсказать различные формы молекулярной подвижности в полимере и соответствующие релаксационные процессы. К ним следует отнести  $\beta_{\text{CH}_2}$ -релаксацию (вращение групп  $\text{CH}_2$  около оси полимерной цепи),  $\beta$ -релаксацию (вращение громоздкой группы  $\text{CH}_3\text{---C---C}_6\text{H}_5$  около оси полимерной цепи),  $\gamma_1$ - и  $\gamma_2$ -релаксации – вращение  $\alpha$ -метильной группы и фенильной боковой группы около осей, нормальных к оси цепи, а также  $\mu_1$ - и  $\mu_2$ -релаксационные процессы, свя-