

УДК 541(14+64):542.952

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОИНИЦИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 1993 г. В. В. Шибанов, К. Ф. Базылюк, И. Й. Маршалок, С. А. Воронов

Украинский полиграфический институт им. Ивана Федорова  
290020 Львов, Подголоско, 19

Поступила в редакцию 14.05.92 г.

На основании экспериментальных данных по полимеризации метилметакрилата под воздействием УФ-света в присутствии различных фотоинициирующих соединений показано, что существующие методы расчетов не позволяют надежно оценить параметры инициирования. Предложена методика количественного определения эффективности фотоинициирования радикальной полимеризации, включающей как квантовый выход фотолиза инициатора  $\phi$ , так и эффективность инициирования  $f$ .

Выбор количественного критерия оценки качества фотоинициаторов радикальной полимеризации остается в числе актуальных задач. Предложенный в работе [1] метод определения и расчета эффективности фотоинициирования адаптирует описанный ранее Тобольским [2, 3] для термоинициирования метод "предельных превращений" к процессу фотоинициированной полимеризации. При этом константа скорости фотодиссоциации инициатора  $k_d$  определяется обычно графически из уравнения

$$-\ln \left[ 1 - \frac{-\ln(1-X)}{-\ln(1-X_\infty)} \right] = \frac{k_d t}{2},$$

где  $X$  – конверсия мономера в момент времени  $t$ , а  $X_\infty$  – конверсия мономера при достижении предельной степени превращения (в "мертвой точке"). При очень малых степенях конверсии мономера и предположении о постоянстве интенсивности излучения во всем объеме квантовый выход фотолиза фотоинициатора  $\phi$ , согласно работе [1], можно определить по уравнению

$$k_d = \phi I_0 \varepsilon.$$

Здесь  $I_0$  – интенсивность падающего на образец света,  $\varepsilon$  – молярный коэффициент экстинкции фотоинициатора. Однако практическое применение этого метода имеет очевидный недостаток, обусловленный необходимостью надежного определения предельной степени конверсии мономера  $X_\infty$ , что связано с постановкой длительного эксперимента при постоянных условиях.

В работе [4] предложен ускоренный метод расчета кинетических параметров термоинициирования радикальной полимеризации, позволяющий по начальной стадии предсказать ход процесса, что особенно важно в случае медленно распадающихся инициаторов или при наличии гель-эффекта. Тогда константу скорости распада инициатора  $k_d$  и эффективность инициирования  $f$  можно определить из уравнения

$$M_t = M_0 \exp \left[ -\alpha \left( 1 - e^{-\frac{k_d t}{2}} \right) \right], \quad (1)$$

где  $\alpha = 2k_p(2f[S_0])^{0.5}/(k_d k_o)^{0.5}$ ;  $M_0$ ,  $M_t$  – концентрации мономера в начальный момент времени и в момент времени  $t$ ;  $[S_0]$  – концентрация инициатора в начальный момент времени;  $k_p$ ,  $k_o$  – константы скорости роста и обрыва цепи. Для предварительного определения величины  $\alpha$  при  $t_2 = 2t_1$  получено уравнение

$$\alpha = \frac{\ln^2(1-X_1)}{\ln(1-X_2) - 2\ln(1-X_1)}. \quad (2)$$

Здесь  $X_1$  и  $X_2$  – конверсия мономера в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$  соответственно (при  $1-X_1 = M_1/M_0$ ).

Согласно физическому смыслу,  $\alpha$  во всех случаях должна быть величиной положительной. Так как  $\ln^2(1-X_1)$  всегда больше нуля, знаменатель выражения (2) должен быть больше нуля. Последнее, как нетрудно показать после несложных алгебраических преобразований, возможно лишь при условии

$$X_2 < 2X_1 - X_1^2.$$

Это неравенство накладывает ограничения на область применения метода расчета кинетических параметров инициирования согласно работе [4], что подтверждают представленные в табл. 1 экспериментальные данные, полученные дилатометрическим методом для фотоинициированной полимеризации мономера (метилметакрилата) при облучении образцов УФ-светом и степенях конверсии  $< 10\%$ . Видно, что положительные значения  $\alpha$  для всего исследованного интервала времени полимеризации не наблюдаются ни для одного из представленных фотоинициаторов.

Так как скорость полимеризации со временем уменьшается, мы, используя машинную обработку экспериментальных данных, попытались

Таблица 1. Кинетические параметры фотоинициированной полимеризации метилметакрилата

| Соединение, № | Фотоинициатор | $\epsilon$ (при $\lambda$ , нм) | $\alpha^{\min t > 0}$ , с | $w_n \times 10^4$ , моль л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> | $R_d \times 10^5$ , с <sup>-1</sup> | $f$         | $\psi \times 10^3$ |
|---------------|---------------|---------------------------------|---------------------------|--|-------------------------------------|-------------|--------------------|
| 1             |               | 247 (335)                       | 6200                      | 0.70 ± 0.07  | 3.40 ± 0.15                         | 1.03 ± 0.09 | 0.77 ± 0.02        |
| 2             |               | 194 (335)                       | 60                        | 0.48 ± 0.07  | 2.48 ± 0.34                         | 0.26 ± 0.04 | 0.43 ± 0.10        |
| 3             |               | 213 (339)                       | 2000                      | 0.44 ± 0.02  | 2.28 ± 0.30                         | 0.28 ± 0.07 | 0.27 ± 0.03        |
| 4             |               | 215 (333)                       | 3200                      | 0.51 ± 0.03  | 7.28 ± 0.45                         | 0.22 ± 0.06 | 0.44 ± 0.04        |
| 5             |               | 232 (334)                       | 9300                      | 0.40 ± 0.07  | 3.69 ± 0.18                         | 0.08 ± 0.01 | 0.25 ± 0.01        |
| 6             |               | 192 (335)                       | 6000                      | 0.33 ± 0.05  | 4.53 ± 0.21                         | 0.07 ± 0.01 | 0.18 ± 0.02        |
| 7             |               | 131 (334)                       | 11500                     | 1.00 ± 0.05  | 6.06 ± 0.31                         | 1.30 ± 0.12 | 2.82 ± 0.20        |
| 8             |               | 98 (334)                        | 60                        | 1.15 ± 0.05  | 14.02 ± 0.85                        | 1.90 ± 0.33 | 4.13 ± 0.24        |
| 9             |               | 100 (337)                       | 4300                      | 0.39 ± 0.09  | 7.08 ± 0.45                         | 0.13 ± 0.05 | 0.41 ± 0.18        |
| 10            |               | 86 (333)                        | 4700                      | 0.59 ± 0.02  | 3.95 ± 0.14                         | 0.74 ± 0.09 | 0.98 ± 0.02        |
| 11            |               | 203 (334)                       | 3700                      | 0.72 ± 0.02  | 3.38 ± 0.22                         | 0.40 ± 0.07 | 0.94 ± 0.04        |
| 12            |               | 263 (330)                       | 4200                      | 0.61 ± 0.06  | 3.50 ± 0.14                         | 0.48 ± 0.03 | 0.55 ± 0.11        |
| 13            |               | 332 (328)                       | 6000                      | 0.72 ± 0.03  | 5.33 ± 0.27                         | 0.47 ± 0.05 | 0.98 ± 0.02        |
| 14            |               | 76 (334)                        | 1200                      | 0.77 ± 0.03  | 0.11 ± 0.01                         | 9.34 ± 0.26 | 2.47 ± 0.51        |
| 15            |               | 121 (329)                       | 240                       | 0.74 ± 0.02  | 2.37 ± 0.37                         | 2.27 ± 0.17 | 1.56 ± 0.81        |
| 16            |               | 137 (326)                       | 400                       | 1.01 ± 0.02  | 0.39 ± 0.05                         | 5.31 ± 0.34 | 2.74 ± 0.67        |
| 17            |               | 68 (340)                        | 5400                      | 0.72 ± 0.03  | 4.68 ± 0.29                         | 1.09 ± 0.11 | 1.93 ± 0.13        |
| 18            |               | 104 (334)                       | 7300                      | 0.76 ± 0.04  | 2.01 ± 0.35                         | 0.83 ± 0.04 | 1.75 ± 0.08        |
| 19            |               | 80 (334)                        | 60                        | 0.61 ± 0.12  | 24.47 ± 1.71                        | 0.10 ± 0.05 | 1.49 ± 0.12        |
| 20            |               | 125 (336)                       | 640                       | 0.88 ± 0.11  | 7.36 ± 0.29                         | 1.28 ± 0.16 | 2.27 ± 0.18        |

Примечание. Условия экспериментов: концентрация фотоинициатора  $1.0 \times 10^{-3}$  моль/л; толщина поглощающего слоя в дилатометрической ячейке  $2.0 \times 10^{-3}$  м; источник УФ-света — лампа ДРТ-400; интенсивность излучения при 334 нм равна  $3.0 \times 10^{-5}$  Эйнштейн м<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>; температура термостатирования 295 К.

определить минимальное время ( $\alpha^{min} > 0$ ), при котором  $\alpha$  становится больше нуля, и рассчитать параметры инициирования ( $k_d$  и  $f$ ) при этом условии. Для этого заменим  $M_i/M_0 = 1 - X_i$  и, прологарифмировав уравнение (1), получим выражение

$$\ln(1 - X_i) = -\alpha \left[ 1 - \exp\left(-\frac{k_d t}{2}\right) \right], \quad (3)$$

которое в результате несложных преобразований можно свести к линейному уравнению

$$\ln[-\ln(1 - X_i)] = \ln \frac{\alpha k_d}{2} - \frac{k_d t}{2} = A_0 + A_1 t, \quad (4)$$

где  $A_0 = \ln \frac{\alpha k_d}{2}$ ;  $A_1 = -\frac{k_d}{2}$ .

Аналогичное выражение было предложено ранее в работе [5]. Коэффициенты  $A_0$  и  $A_1$  определяли методом наименьших квадратов. При этом параметр  $A_1$  должен принимать отрицательные значения, поскольку  $k_d$  заведомо больше нуля. Однако в большинстве исследованных случаев в начальных стадиях процесса полимеризации значения  $A_1$  положительны, что свидетельствует о неадекватности исходного уравнения (1) описываемому процессу. По специальной программе мы проверили, начиная с какого значения  $t$  экспериментальные данные описываются линейным уравнением (4) с отрицательным значением  $A_1$ , или, что то же самое, описываются выражением (1). Для точек, удовлетворяющих данному условию, методом наименьших квадратов были вычислены значения  $k_d$  и  $\alpha$ , которые после подстановки их в уравнение (3) позволили определить процент отклонения расчетных значений ( $1 - X_i$ ) от экспериментальных ( $1 - X_{exp}$ ). Поскольку при данном расчете  $k_d$  и  $\alpha$  в большинстве случаев не учитываются начальные точки эксперимента,  $k_d$  и  $\alpha$  были рассчитаны для каждого набора точек, удовлетворяющего уравнению (4) с  $A_1 < 0$ . За окончательное значение  $k_d$  и  $\alpha$  была выбрана та пара значений, при которой рассчитанный процент отклонения от экспериментальных значений был минимальным. Для этих значений и были определены по уравнению (4) константы  $k_d$  и  $f$ , представленные в таблице.

Найденные таким способом значения  $f$  часто больше единицы, что противоречит физическому смыслу этой величины. Таким образом, во многих случаях предложенные ранее методы расчетов не позволяют надежно оценить параметры инициирования для фотоинициированной радикальной полимеризации.

Мы попытались оценить эффективность фотоинициированной радикальной полимеризации, принимая во внимание систему дифференциальных уравнений следующего вида:

$$\begin{aligned} \frac{d[S]}{dt} &= \phi i_0 (1 - e^{-\epsilon[S]l}) \\ \frac{d[R_i]}{dt} &= 2f\phi i_0 (1 - e^{-\epsilon[S]l}) - k_i [M] [R_i] \\ \frac{d[R_m]}{dt} &= k_i [M] [R_i] - k_o [R_m]^2 \\ \frac{d[M]}{dt} &= -k_p [M] [R_m], \end{aligned}$$

где  $[S]$ ,  $[M]$ ,  $[R_i]$ ,  $[R_m]$  – концентрация фотоинициатора, мономера, радикала инициатора и макрорадикала соответственно;  $k_i$  – константа скорости инициирования;  $l$  – толщина поглощающего излучение слоя раствора.

Был проанализирован наиболее простой случай – полимеризация двухкомпонентной системы, состоящей из мономера и фотоинициатора, для которой выполняется закон Бугера–Ламберта–Бера. В отсутствие ингибитора и при условии квадратичного обрыва цепи рассматривалась трехстадийная схема: реакции инициирования, роста и обрыва цепей. Исходя из условия стационарного состояния, при котором  $d[R_i]/dt = 0$  и  $d[R_m]/dt = 0$ , после ряда преобразований получили уравнение

$$\begin{aligned} \frac{d[M]}{[M]} &= \\ = -k_p \left( \frac{2f\phi i_0}{k_o} \right)^{0.5} &\left[ \frac{(e^{\epsilon[S_o]l} - 1) e^{\epsilon l \phi i_0 t}}{1 + (e^{\epsilon[S_o]l} - 1) e^{\epsilon l \phi i_0 t}} \right]^{0.5} dt; \end{aligned}$$

откуда после упрощения

$$\frac{d[M]}{[M]} = -k_p \left( \frac{2f\phi i_0}{k_o} \right)^{0.5} \left( \frac{\alpha e^{\beta t}}{1 + \alpha e^{\beta t}} \right)^{0.5} dt, \quad (5)$$

где  $\alpha = e^{\epsilon[S_o]l} - 1$ ;  $\beta = \epsilon l \phi i_0$ . После интегрирования выражения (5) получаем

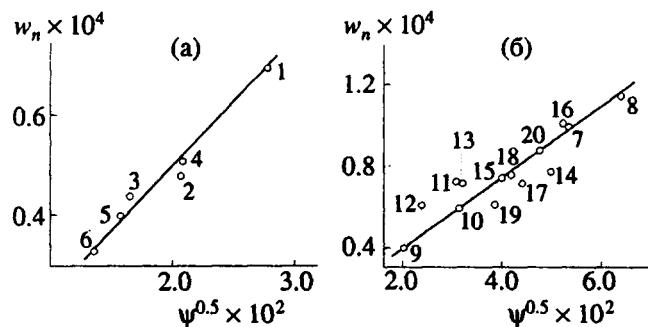
$$\begin{aligned} \ln \frac{[M]}{M_o} &= -k_p \frac{1}{\beta} \ln \frac{\alpha e^{\beta t} + 0.5 + [\alpha e^{\beta t} (1 + \alpha e^{\beta t})]^{0.5}}{\alpha + 0.5 + [\alpha (1 + \alpha)]^{0.5}} \times \\ &\times \left( \frac{2f\phi i_0}{k_o} \right)^{0.5}. \end{aligned} \quad (6)$$

Исследование функции (6) показало, что наилучшим приближением ее является линейная зависимость. Разложим функцию

$$\frac{1}{\beta} \ln \frac{\alpha e^{\beta t} + 0.5 + [\alpha e^{\beta t} (1 + \alpha e^{\beta t})]^{0.5}}{\alpha + 0.5 + [\alpha (1 + \alpha)]^{0.5}}$$

в ряд Тейлора, ограничиваясь первыми двумя членами

$$f(t) = f(0) + f'(0)t.$$



**Рис. 1. Взаимосвязь между скоростью полимеризации  $w_n$  (моль/л с) метилметакрилата и эффективностью фотоиницирования  $\psi$  для пероксид-содержащих производных бензофенона (а) и для различных ацеталей фенилглиоксала (б). Номера точек соответствуют номерам соединений в табл. 1.**

Если допустить, что

$$f'(t) = \left( \frac{\alpha e^{\beta t}}{1 + \alpha e^{\beta t}} \right)^{0.5}; f'(0) = \left( \frac{\alpha}{1 + \alpha} \right)^{0.5}; \\ f(0) = 0,$$

получим

$$\ln \frac{[M]}{M_0} = -k_p \left( \frac{2f\phi I_0}{k_o} \right)^{0.5} \left( \frac{\alpha}{1 + \alpha} \right)^{0.5} t = At, \quad (7)$$

где  $A = -k_p \left[ \frac{2f\phi I_0 \alpha}{k_o (1 + \alpha)} \right]^{0.5}$ . Коэффициент  $A$

рассчитывали по методу наименьших квадратов. Тогда эффективность фотоинициирования радикальной полимеризации  $\psi$ , выраженная нами как произведение квантового выхода фотолиза инициатора  $\phi$  на эффективность инициирования  $f$ , равна

$$\psi = \phi f = \frac{A^2 (1 + \alpha)}{2I_0 \alpha} \left( \frac{\sqrt{k_o}}{k_p} \right)^2.$$

Вычисленные значения  $\psi$  для исследованных фотоинициаторов представлены в табл. 1. Нетрудно заметить, что между скоростью полимеризации  $w_n$  и эффективностью фотоинициирования радикальной полимеризации  $\psi$  наблюдается симбатная корреляционная зависимость, представленная на рис. 1а, 1б. Видно, что скорость полимеризации достаточно хорошо коррелирует (коэффициенты корреляции равны соответственно 0.98 и 0.92) с корнем квадратным из эффективности фотоинициирования  $\psi$  в соответствии с уравнением (7).

Таким образом, предложенная методика может быть использована для оценки эффективности фотоинициированной радикальной полимеризации, включающей произведение квантового выхода фотолиза инициатора на эффективность инициирования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Čermak V. // Chem. prům. 1985. V. 35. N. 3. S. 146.
- Tobolsky A.V. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. N. 23. P. 5927.
- Tobolsky A.V., Rodgers C.E., Brickman R.D. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. N. 6. P. 1277.
- Кочетов Д.П., Грищенко Ф.Р., Грищенко В.К. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 2. С. 467.
- Картавых В.П., Драч В.А., Баранцевич Е.Н., Абраменко Е.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1226.

## Evaluation of Photoinitiation Efficiency in Radical Polymerization

V. V. Shibanov, K. F. Bazylyuk, I. I. Marshalok, and S. A. Voronov

Fedorov Ukrainian Polygraphic Institute, Ul. Podgolosko 19, L'vov, 290020 Ukraine

**Abstract –** On the basis of experimental data on methyl methacrylate polymerization under exposure to UV light in the presence of different photoinitiating compounds, it is demonstrated that the parameters of photoinitiation in radical polymerization, including both the quantum yield of initiator photolysis  $\phi$  and the efficiency of initiation  $f$ , cannot be evaluated using existing calculation methods.