

УДК 541.64:542.952

ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМОЙ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ¹

© 1994 г. Д. Л. Курдикар, Н. А. Пеппас

Школа химической инженерии, Университет Пурдью
Вест-Лафайет, Индиана, 47907-1283, США

Поступила в редакцию 01.06.94 г.

Изучены кинетические характеристики инициированной 2,2-диметокси-2-фенилацетофероном фотополимеризации диэтилгликольдиакрилата как модельной полимеризующейся системы. Показано, что увеличение интенсивности УФ-облучения вызывает увеличение скорости полимеризации и предельной конверсии, которая не достигает 100% из-за диффузионных ограничений в полимеризующейся системе. Результаты исследования "темновых" реакций показывают существование в такой системе свободных и захваченных радикалов. Анализ влияния термической обработки на температуру стеклования полимера выявил наличие гетерогенности в полимерной матрице. Предложена кинетическая модель такого диффузионно-контролируемого процесса, учитывающая изменение констант скоростей реакций инициирования, роста и обрыва в ходе увеличения конверсии и связь кинетики реакции с релаксацией полимера, результаты расчетов на основе которой согласуются с экспериментальными данными.

Блочная полимеризация бифункциональных мономеров, таких как этиленгликольди(мет)акрилаты, приводит к образованию сшитых стеклообразных полимеров, которые применяются в легкой промышленности и в производстве пленок для упаковки продуктов [1], в качестве биоматериалов [2] и в информационной технологии [3, 4]. Так, полидиметакрилаты могут быть использованы в зубопротезировании и ортопедии [5], для создания лазерных видеодисков (ЛВД), компакт-дисков (КМД), покрытий оптических волокон и плоских линз. Записываемая на полимерах двоичным кодом информация представляет собой серию штрихов, собранных в спиральных трек, пересекая который сфокусированный плоской линзой сканирующий луч лазера считывает ее. Процесс, используемый для серийного производства ЛВД, КМД и плоских линз (например, Филипс 2р-процесс [3]), включает быструю блочную полимеризацию мономера *in situ*. Мономер наносят ровным слоем на матрицу, содержащую информацию в виде системы штрихов или образа, который должен быть скопирован, полимеризуют под действием УФ-облучения и получают отпечаток с записанной информацией.

Для понимания природы процесса репликации важно знание кинетических особенностей реакций фотополимеризации. Бифункциональные мономеры с неодинаковой длиной спейсера между двойными связями имеют разные реакцион-

ные характеристики. Было установлено [6], что увеличение длины цепочки между метакрилатными группами приводит к возрастанию конверсии двойной связи и что доступность второй не-прореагировавшей двойной связи может изменяться по мере протекания реакции, а ее активность – отличаться от активности двойных связей исходного мономера [7]. Полимеризация диметакрилата полиэтиленгликоля (ДМПЭГ), изученная нами калориметрическим методом [8], и дилатометрические измерения в стационарном состоянии [9] позволили определить кинетические константы этих реакций. Известно [10], что бифункциональные акрилаты фотополимеризуются в 3 - 7 раз быстрее соответствующих метакрилатов, что делает их более привлекательными для использования в качестве материалов для плоских линз, ЛВД и КМД. Ранее было показано [11], что диакрилаты 1,6-гександиола и тетраэтиленгликоля являются наиболее подходящими мономерами для указанных целей, а увеличение интенсивности УФ-освещения приводит к возрастанию предельной конверсии из-за различия скоростей полимеризации и объемной усадки [12]. Мы сообщали также [13] о влиянии интенсивности УФ-облучения и размеров молекул мономера на кинетику фотополимеризации ДМПЭГ и дополнительно установили, что на глубоких стадиях полимеризации диффузия непрореагировавших двойных связей доминирует в процессе реакции полимеризации.

В соответствии со способом записи и хранения информации на ЛВД и КМД полимер должен отвечать ряду требований, включающих низкую объемную усадку в ходе полимеризации, высо-

¹ Работа выполнена при поддержке Национального научного фонда США (грант № cts 93-11563) и фонда университета Пурдью по обмену с Российской академией наук. Данное исследование выполнено под влиянием идей академика Н.А. Платэ.

кую термическую стабильность и сохранение формы, минимальное содержание гетерогенностей и низкое водопоглощение. При изучении свойств полимерных диметакрилатов в связи с возможностью их применения в стоматологии [14, 15] было найдено, что эти полимеры являются сильно сшитыми системами [16], имеющими гетерогенную структуру [17]. Изучая ранее объемную усадку, термическое и сорбционное поведение полидиакрилатов с различной частотой сшивки, мы установили, что их объемная усадка ниже, чем у диметакрилатов, и доказали существование структурной неоднородности сеток [18]. Несмотря на то, что механизм реакций полимеризации бифункциональных мономеров, приводящих к образованию сшитых полимеров, хорошо изучен и общепризнан, смоделировать такие процессы достаточно трудно. Причиной этого является необходимость учета таких факторов, как снижение эффективности инициирования в ходе трехмерной полимеризации [19, 20], существенно меньшие 100% предельные конверсии и окружение растущих радикалов "мертвым" полимером, приводящее к уменьшению их подвижности [21, 22]. Все эти процессы вызваны диффузионными ограничениями, существующими в полимеризующейся системе с самого начала полимеризации.

Первые работы по моделированию кинетики сложных реакций полимеризации были выполнены Н.А. Платэ и сотр. [23 - 26], которые установили влияние конформаций макромолекул на кинетику реакций полимеризации и структуру полимера [27, 28]. Одной из наиболее принятых моделей расчета констант скоростей роста и обрыва является модель, предложенная Мартином и Хмеликом [29]. Используя уравнение Дулитла, описывающее процесс диффузии малых молекул в растворах полимеров, эти авторы вывели формулу для расчета констант скоростей во всей области конверсий, однако ограничение данного подхода заключалось в определении эмпирического параметра в выведенном уравнении. Другие модели реакций сшивания позднее предложили Черн и Полин [30], а также Бэтч и Макоско [31]. Первая модель исходит из постоянства эффективности инициирования, и для получения некоторых параметров процесса требует приведения в соответствие результатов моделирования с экспериментальными данными, а вторая учитывает влияние диффузионных затруднений в процессе реакции, и хотя и эмпирическим уравнением, но включает изменение эффективности инициирования. В дополнение к этому отметим, что данных о связи между кинетикой реакции и объемной релаксацией полимера не опубликовано. Лишь Клостербером [3] показано несовпадение скоростей полимеризации и объемной усадки, приводящее к временному избытку свободного объема, который возрастает при увеличении скорости реакции и обуславливает большую по-

движность реагирующих частиц, что в свою очередь вызывает увеличение предельной конверсии.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального и теоретического исследования кинетики блочной диффузионно-контролируемой гомополимеризации модельного мономера – диакрилата диэтиленгликоля, приведены доказательства влияния интенсивности УФ-облучения на кинетические характеристики полимеризации этого мономера, определяющие негомогенный характер реакции и гетерогенность структуры сшитого полимера, которые сопоставлены с результатами расчетов, выполненных для модели, учитывающей физические особенности происходящих при полимеризации процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диакрилат диэтиленгликоля (ДАДЭГ) ("Polysciences Inc.", Warrington, PA) смешивали с 1 мас. % 2,2-диэтокси-2-фенилацетофенона (ДЭФ) по меньшей мере за 24 ч до начала полимеризации (для полного растворения инициатора) и хранили в закрытой емкости из темного стекла при 4°C. Полимеризацию инициировали УФ-светом, используя короткодуговую ртутную лампу НВО (200 В, "Osram", Berlin, Germany), а скорость полимеризации измеряли калориметрически с помощью дифференциального фотокалориметра (ДФК) модели DSC 930 ("TA Instruments", Willmington, DE). Все эксперименты проводили при постоянной продувке азотом следующим образом. 1 - 2 мг смеси мономера с инициатором помещали в рабочую ячейку калориметра и примерно такое же количество полимера – в контрольную. После пятиминутной стабилизации системы на 30 - 40 мин включали УФ-свет выбранной интенсивности и регистрировали скорость тепловыделения. Измеренная радиометром модели IL 13250 ("International Light" Newburyport, MA) интенсивность облучения составляла 0.02, 0.2 и 2 мВт/см². При исследовании "температурных" реакций источник света выключали на различных стадиях полимеризации и также регистрировали скорости тепловыделения. Калориметрические кривые (термограммы) интегрировали для получения профилей конверсии и предельных конверсий, используя теоретически рассчитанное значение энталпии реакции, равное -805 Дж/г [13]. Образцы полидиэтиленгликольдиакрилата (ПДАДЭГ) для термомеханических и сорбционных испытаний готовили следующим образом. Около 2 - 3 г смеси ДАДЭГ с ДЭФ помещали между двумя стеклами с зазором 0.5 мм, стекла вносили в сухую камеру с постоянным током азота на 15 - 20 мин и затем облучали УФ-светом с интенсивностью 2 мВт/см² в течение 20 - 30 мин при 24 - 28°C, используя лампу модели "Ultracure 100" (EFOS, Missisauga, Ontario). Некоторые об-

разцы полимеров термически обрабатывали в течение ночи при 110 - 130°C и давлении 68 мм рт. ст. и хранили в эксикаторе. Температуру стеклования ПДАДЭГ определяли с помощью термомеханического анализатора модели TMA 2940 ("TA Instruments", Willmington, DE). При комнатной температуре образцы помещали под кварцевый держатель и измеряли их толщину при нагревании со скоростью 5 град/мин при постоянном продувании азотом. Для проведения сорбционных измерений образцы ПДАДЭГ размером 1 × 1 см² помещали в изопропиловый или *трет*-бутиловый спирты при 32 ± 2°C и взвешивали каждые 30 - 40 мин в течение первых пяти часов, а затем дважды в сутки до достижения равновесия.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Хорошо известно, что механизм свободнорадикальной полимеризации включает стадии инициирования, роста и обрыва цепей. На первой стадии молекула инициатора распадается на два разных или одинаковых радикала, которые реагируют с акриловой или метакриловой группами, образуя активный мономер. На второй стадии к этому активному центру присоединяются молекулы мономера, образуя растущую цепь, а на стадии обрыва бимолекулярная реакция двух растущих цепей приводит к образованию неактивного ("мертвого") полимера. Наша модель исходит из предположения о комбинированном обрыве, справедливом для большинства полимеризационных процессов [32], однако некоторые традиционные предположения, такие как постоянство концентрации радикалов и постоянство эффективности инициирования в квазистационарном состоянии, нами не использованы. Основываясь на приведенной выше трехстадийной схеме, можно записать уравнение скорости реакции каждого присутствующего в системе компонента. Предложенные уравнения, описывающие изменение эффективности инициирования, а также констант скоростей роста и обрыва, были использованы при выводе общего уравнения скорости и более подробно изложены в работе [33].

Скорость инициирования фотополимеризации v_i выражается уравнением [32]

$$v_i = 2\phi\epsilon I_0[\Pi], \quad (1)$$

где ϕ – число растущих цепей, возникших в результате поглощения фотона света (или квантовый выход инициирования); ϵ – коэффициент extinction инициатора; $[\Pi]$ – концентрация инициатора; I_0 – интенсивность света, падающего на единицу поверхности, а коэффициент 2 означает, что молекула инициатора распадается на два радикала, как это имеет место в случае ДЭФ. Параметр ϕ выражается уравнением $\phi = f\phi'$, где f – эффективность инициатора (количество образующихся радикалов, способных вести рост цепей),

а ϕ' – число молекул инициатора, распадающихся при поглощении одного фотона света.

Скорость обрыва v_o рассчитывается как

$$v_o = 2k_o[R]^2. \quad (2)$$

Здесь k_o – константа скорости обрыва, $[R]$ – концентрация радикалов всех типов в реакционной смеси, а коэффициент 2 учитывает гибель двух радикалов при образовании одной неактивной полимерной цепи. Скорость изменения концентрации радикалов может быть рассчитана из уравнений (1) и (2) как

$$d[R]/dt = 2f\phi'I_0[\Pi] - 2k_o[R]^2. \quad (3)$$

Скорость полимеризации v_p выражается как скорость убывания концентрации мономера

$$v_p = -d[M]/dt = k_p[M][R], \quad (4)$$

где k_p – константа скорости роста, а $[M]$ – концентрация мономера.

Совместным интегрированием уравнений (1) и (4) можно получить информацию о кинетическом поведении полимеризующейся системы, такую как профиль скорости реакции, профиль конверсии и т.д. Однако поскольку параметры f , k_p и k_o зависят от конверсии, перед интегрированием необходимо выбрать предсказывающую их поведение модель.

Использованный в работе инициатор (ДЭФ) распадается на бензоильный и бензоилкетальный радикалы [34, 35]. Второй из них быстро распадается, образуя метильный радикал и метилбензоат, а бензоильный и метильный радикалы инициируют рост цепей. Реакции рекомбинации между первичными радикалами, приводящие к образованию неактивных молекул инициатора, становятся чаще при уменьшении диффузии, вызывая таким образом постоянное уменьшение числа радикалов, способных инициировать рост цепей. Уменьшение диффузии радикалов вызвано увеличением вязкости системы в ходе полимеризации и увеличением количества образующегося полимера.

Ранее нами была предложена модель [36], связывающая эффективность инициирования f с диффузией радикалов. Без потери предсказательной ценности этой модели можно сделать следующие приближения.

1. Диффузия всех радикалов одинакова.
2. Радиусы "клеток" для всех рекомбинирующих радикалов приблизительно одинаковы.
3. Константы скоростей реакций рекомбинации примерно равны между собой.

Исходя из этого, можно получить выражение

$$\begin{aligned} f = & [1 - (ak_{n,1}/D_A + ak_{n,1} + \sqrt{k_{d,r,1}D_A})] \times \\ & \times [1 - a^2k_{n,1}k_{d,r,1}/(\sqrt{k/D_A} + \sqrt{k_{d,r,1}D_A})] \times \quad (5) \\ & \times 1/(D_A + ak_{n,1} + a\sqrt{k_{d,r,1}D_A}) \times \\ & \times 1/(D_A + ak_{n,1} + a\sqrt{kD_A}). \end{aligned}$$

Здесь a – радиус “клетки”; D_A – относительный коэффициент диффузии первичных радикалов; $k_{n,1}$ – константа удельной скорости рекомбинации радикалов; $k_{d,r,1}$ – константа скорости реакции разложения бензоилкеталя на метильный радикал и метилбензоат. Параметр k записывается в виде

$$\hat{k} = k_{p,1}[M] + k_{o,1}[R], \quad (6)$$

где $k_{p,1}$ и $k_{o,1}$ – константы скорости реакции взаимодействия первичного радикала с мономером и растущей полимерной цепью соответственно. Относительный коэффициент диффузии D_A рассчитан по формуле $D_A = 2D$, (D – коэффициент диффузии радикала в полимерную матрицу). Изменение параметра D , в ходе реакции определяется расчетом по теории Врентас–Врентас (TBB) [37] для диффузии пенетранта в сшитый полимер.

Реакция роста заключается в присоединении малой молекулы мономера к сравнительно длинной полимерной цепи. Этот процесс включает трансляционную диффузию молекулы мономера в область нахождения радикала, его сегментальную диффузию в область активного центра, соответствующую ориентацию мономера и активного центра радикала и собственно химическую реакцию взаимодействия радикала с (мет)акрилатной группой. Такая реакция является типично диффузионно-контролируемым процессом в блочной трехмерной полимеризации, где радикалы существуют и в точке сшивания, в которой их подвижность лишь незначительно снижена по сравнению с диффузионной подвижностью мономера. Поскольку процессы трансляционной и сегментальной диффузии осуществляются одновременно, выражение для константы k_p можно записать следующим образом:

$$1/k_p = 1/4\pi(r_m + r_r)D_m + 1/4\pi(r_m + r_r)D_{seg}. \quad (7)$$

Здесь D_m и D_{seg} – коэффициенты трансляционной и сегментальной диффузии мономера, r_m и r_r – реационные радиусы мономера и радикала, а трансляционный и сегментальный вклады в k_p учитываются уравнением Смолуховского [38]. Параметр D_m , рассчитанный для диффузии пенетранта в сшитый полимер, согласно работе [37], связан с коэффициентом самодиффузии раствори-

теля D_1 и массовой долей полимера в растворе ω_1 уравнением

$$\begin{aligned} D_1 = & D_0 \exp [-E/RT] \times \\ & \times \exp [-\gamma(\omega_1 \hat{V}_1^* + \omega_2 \xi \hat{V}_2^*)/\hat{V}_{FH}], \quad (8) \end{aligned}$$

где D_0 – постоянная величина (предэкспоненциальный фактор); E – энергия, требующаяся для преодоления силы притяжения двух соседних молекул; T – температура; γ – фактор перекрывания, введенный для учета того, что одинаковый свободный объем может быть занят более чем одной молекулой ($0.5 < \gamma < 1.0$); \hat{V}_i^* – удельный критический исключенный объем компонента i , требующийся для осуществления соударения; ξ – отношение молярного критического объема соударяющихся частиц растворителя и полимера; \hat{V}_{FH} – средний свободный исключенный объем 1 г смеси, а цифры 1 и 2 относятся к мономеру и полимеру соответственно.

Известно [3], что при блочной трехмерной полимеризации скорость объемной усадки меньше скорости реакции полимеризации, что вызвано существованием временного избытка свободного объема в ходе процесса. Увеличение интенсивности падающего света приводит к возрастанию скорости реакции и увеличению отставания от нее скорости объемной усадки, что в свою очередь вызывает временное увеличение свободного объема, повышение подвижности реагирующих частиц и рост предельной конверсии. Временный избыток свободного объема учитывается при расчете D_m введением дополнительного параметра V_{FH_e} при расчете величины V_{FH} согласно TBB:

$$\hat{V}_{FH} = \omega_1 v_m v_{fm} + \omega_2 v_p v_{fp} \delta + \hat{V}_{FH_e}, \quad (9)$$

где \hat{V}_{FH_e} – избыток свободного объема (на 1 г смеси), рассчитанный в соответствии с работой [39]; v_m и v_p – удельные объемы мономера и полимера; v_{fm} и v_{fp} – доли свободного объема мономера и полимера соответственно; δ – фактор, учитывающий наличие в системе сшивающего агента. Коэффициент сегментальной диффузии D_{seg} рассчитывается по формуле

$$D_{seg} = pD_m. \quad (10)$$

Здесь p – вероятность благоприятной ориентации одной из двух двойных связей мономера по отношению к активному центру радикала, имеющая порядок 10^{-4} , как было установлено ранее [33]. Известно, что в ходе линейной полимеризации коэффициент сегментальной диффузии активной полимерной цепи незначительно изменяется с ростом конверсии [40]. Такая зависимость должна иметь место и при трехмерной полимеризации, а значит величину D_{seg} можно принять постоянной.

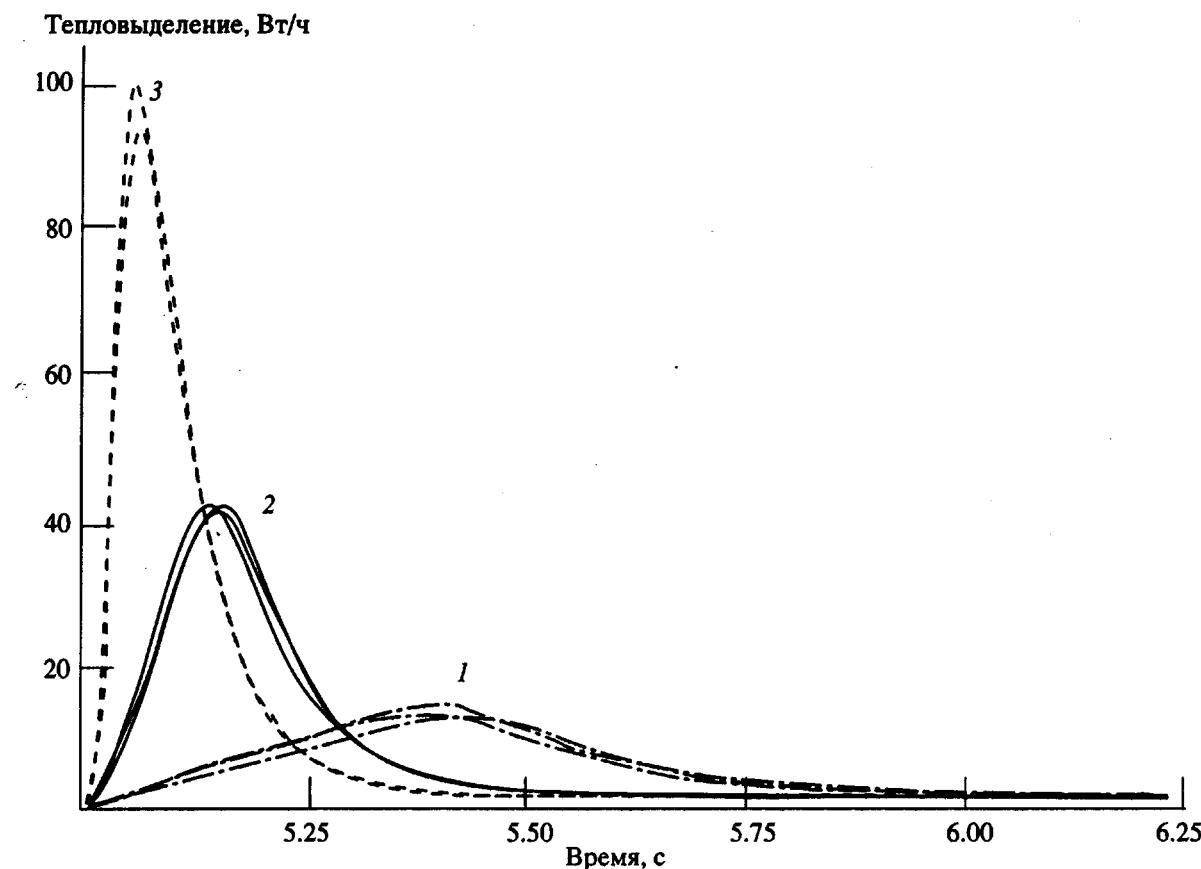


Рис. 1. Зависимость скорости тепловыделения от времени для полимеризации ДАДЭГ, инициированной УФ-светом интенсивностью 0.02 (1); 0.2 (2) и 2 мВт/см² (3).

Доминирующим фактором при бимолекулярном обрыве в ходе трехмерной полимеризации является "диффузия роста". Поскольку радикалы присутствуют в системе и в точке сшивания, где их подвижность незначительно снижена и определяется перемещением в процессе реакции роста, такое перемещение называется "диффузией роста". При каждом акте роста радикал перемещается на расстояние, равное длине двух связей. После достаточно большого числа таких шагов радикал должен перемещаться вдоль контура гипотетической полимерной цепи, имеющей постоянные длины связей и валентные углы и ограниченные углы вращения. Для такого движения коэффициент диффузии радикала D_{rp} рассчитывается по формуле

$$D_{rp} = 2/3l^2k_p[M] \quad (11)$$

(l – длина связи). Используя уравнение Смолуховского для константы скорости обрыва [33], можно получить выражение для расчета k_o в ходе реакции

$$k_o = 32/3\pi r_s^2 k_p[M]. \quad (12)$$

Видно, что при уменьшении диффузии до величины, при которой не могут происходить акты роста, никакие дальнейшие акты обрыва также не

могут происходить, и радикалы окажутся "захваченными" матрицей полимера. На этом формальное описание модели заканчивается, но рассмотрение изменения эффективности инициирования, констант скоростей роста и обрыва с конверсией и влияние объемной релаксации также включено в данную работу. Численное интегрирование уравнений (1), (3) и (4) осуществлено с использованием приближения Эйлера первого порядка и известных [33] параметров. Результаты интегрирования включают профили скоростей реакций, профили конверсий и другую необходимую информацию.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость тепловыделения измеряли как функцию времени, в течение которого ДАДЭГ фотополимеризовали при интенсивности освещения 0.02, 0.2 и 2 мВт/см², стабилизированном в течение 5 мин с последующим засвечиванием в течение 30 - 40 мин. Для гарантии изотермического режима температуру поддерживали постоянной, не давая реакционной смеси перегреваться. Как видно из рис. 1, скорость полимеризации ДАДЭГ достаточно высока: полимеризация заканчивается за 1 - 1.5 мин, причем увеличение интенсивнос-

ти облучения приводит к возрастанию и начальной, и максимальной скоростей реакции. Интегрирование кривых тепловыделения для получения кривых конверсия–время проводили с помощью компьютерного анализа, используя ЭВМ “TA ANALYST 2000” (“TA Instruments”, Willmington, DE). Типичные результаты интегрирования, приведенные на рис. 2, показывают увеличение конверсии связи C=C с ростом времени УФ-облучения. Низкое значение предельной конверсии (67%), обусловленное снижением диффузии реагирующих частиц до значения, при котором определение конверсии калориметрическим методом невозможно, достигается в течение 30 с, подтверждая высокую скорость полимеризации акрилатов. Из рисунка видно также, что кривая конверсия–время имеет S-образный характер и указывает на наличие эффекта автускорения, вызванного образованием щитового полимера, резким снижением подвижности радикалов и скорости реакции бимолекулярного обрыва. Уменьшение константы скорости реакции обрыва в свою очередь вызывает увеличение общей скорости реакции.

Кинетические параметры реакции полимеризации ДАДЭГ, представляющие собой средние величины по трем независимым опытам для трех интенсивностей освещения, приведены в таблице. Видно, что при увеличении интенсивности освещения и индукционный период, и время достижения гель-эффекта уменьшаются, тогда как увеличение интенсивности облучения от 0.2 до 2 мВт/см² приводит к возрастанию конверсии с 53.7 до 94%. Такое значительное повышение конверсии было объяснено Клостербером [3], показавшим существование временного избытка свободного объема в реакционной среде, являющимся следствием отставания объемной усадки от скорости реакции. При фотополимеризации по мере увеличения интенсивности освещения скорость реакции возрастает, вызывая увеличение временного избытка свободного объема, что в свою очередь приводит к повышению подвижности реагирующих частиц и, как следствие, вызывает возрастание конверсии. Однако даже для самой высокой использованной интенсивности освещения полимеризация не протекает до конца: массы помещенных в изопропиловый или трет-бутиловый спирты образцов ПДАДЭГ

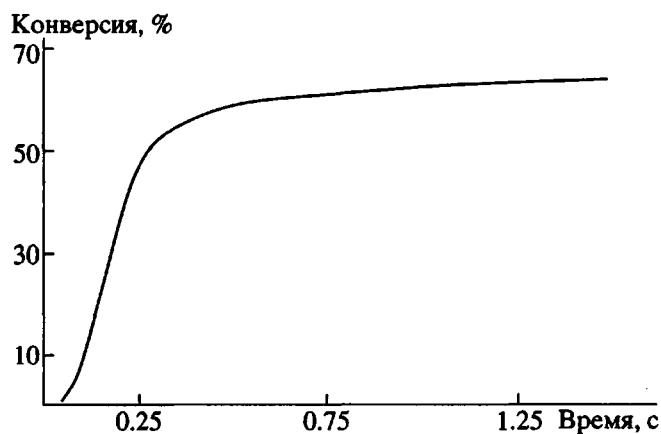


Рис. 2. Зависимость конверсии ДАДЭГ от времени облучения УФ-светом интенсивностью 0.2 мВт/см² при 30°C. Кривая получена интегрированием калориметрической кривой.

уменьшаются на 5 - 6%, что свидетельствует о диффузии из полимера остаточного мономера при равновесном набухании.

Некоторую информацию о гетерогенной природе полимеризующейся системы можно получить из анализа реакций обрыва в “темновых” условиях, выключая источник УФ-света на разных стадиях полимеризации. Кривые тепловыделения в таких реакциях приведены на рис. 3. Резкий спад кривых 3 - 5 непосредственно в момент выключения источника УФ-света становится со временем более плавным, что может быть результатом существования в системе радикалов, имеющих различные времена жизни. Ими могут быть сольватированные молекулами растворителя свободные радикалы, обрыв которых происходит быстро и приводит к резкому падению скорости реакции, или окруженные неактивными цепями захваченные радикалы, медленно рекомбинирующие вследствие их низкой подвижности и обуславливающие плавное снижение скорости реакции. Существование свободных и захваченных радикалов и является свидетельством гетерогенной природы полимеризующейся системы. Как было показано изучением влияния термической обработки на температуру стеклования T_c ПДАДЭГ, такие негомогенности сохраняются в полимерной матрице и после завершения реак-

Основные кинетические характеристики, экспериментально измеренные в ходе фотополимеризации ДАДЭГ при 30°C и теоретически рассчитанные на основе предложенной модели

| Интенсивность УФ-облучения, мВт/см ² | Время достижения максимальной скорости, с | | Индукционный период, с | | Конверсия при максимальной скорости, % | | Предельная конверсия, % | |
|---|---|-------------|------------------------|-------------|--|-------------|-------------------------|-------------|
| | расчет | эксперимент | расчет | эксперимент | расчет | эксперимент | расчет | эксперимент |
| 0.02 | 24.3 | 27.0 | 5.8 | 5.0 | 21.2 | 20.4 | 53.7 | 62.4 |
| 0.2 | 9.3 | 9.0 | 2.8 | 2.0 | 23.4 | 22.5 | 67.6 | 75.6 |
| 2.0 | 4.1 | 3.0 | 1.5 | 0.5 | 22.6 | 25.2 | 94.0 | 96.1 |

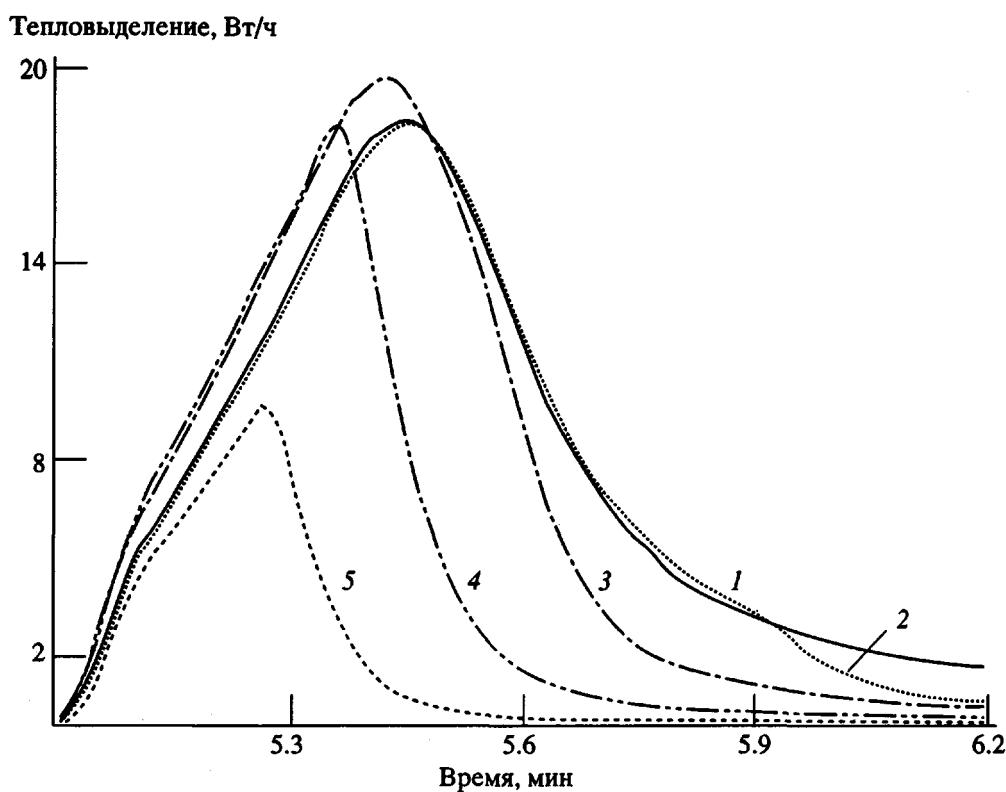


Рис. 3. Зависимость скорости тепловыделения от времени для "темновой" полимеризации ДАДЭГ, инициированной источником УФ-света интенсивностью 0.02 мВт/см^2 при 30°C при постоянном освещении (1) и при выключении освещения через 5.9 (2); 5.55 (3); 5.35 (4) и 5.25 мин (5). Время засветки 5 мин.

ции полимеризации. Так, средняя T_c четырех термически необработанных образцов полимера составила $58 \pm 2^\circ\text{C}$, а девяти отожженных — $105 \pm 4^\circ\text{C}$. Повышение T_c отожженных образцов может явиться следствием удаления остаточного мономера, дополимеризацией непрореагировавших связей С=С или образованием сшивок за счет вызванной нагреванием повышенной подвижности присутствующих в полимерной матрице захваченных радикалов. Во всех случаях эти результаты указывают на гетерогенную структуру сшитых полимеров.

Модельные расчеты были выполнены для получения информации о кинетике блочной трехмерной полимеризации и сравнения с экспериментальными данными. Кривые скорости реакций, рассчитанные как функции времени и выраженные убылью исходного числа двойных связей за единицу времени, представлены на рис. 4. Расчеты показывают увеличение начальной и максимальной скоростей реакции при увеличении интенсивности УФ-облучения и предсказывают высокую скорость полимеризации диакрилатов, что находится в согласии с экспериментальными данными, полученными методом ДФК (рис. 1). Рассчитанные кривые конверсия-время, приведенные на рис. 5, имеют S-образный характер и также свидетельствуют о наличии эф-

фекта автоускорения, который вызван уменьшением величины k_o в ходе полимеризации [33]. Результаты модельных экспериментов подтверждают также и тот факт, что при полимеризации ДАДЭГ полная конверсия не достигается из-за диффузионных ограничений, обусловливающих низкие значения параметров f , k_p и k_o и делающих невозможным достижение 100%-ной конверсии в течение реального времени. Теоретически рассчитанные величины периода индукции, времени достижения максимальной скорости, конверсии при максимальной скорости и предельной конверсии представлены в таблице для всех использованных интенсивностей УФ-облучения. Как и приведенные в той же таблице экспериментальные данные, они показывают возрастание предельной конверсии при увеличении интенсивности облучения и свидетельствуют о корректности введения в модель эффекта объемной релаксации.

Сравнение теоретических и экспериментальных данных показывает хорошее совпадение всех кинетических параметров за исключением предельной конверсии. Повышенные рассчитанные значения этого параметра могут быть связаны с тем, что ТВВ, согласно которой были оценены коэффициенты диффузии мономера, применима только для слабосшитых систем, имеющих не

более 1 сшивки на 50 звеньев, тогда как в процессе полимеризации ДАДЭГ образуются высокосшитые продукты, имеющие в среднем 1-2 мономерных звена между сшивками. Кроме того, модель не учитывает реакций передачи цепи, которые всегда имеют место при полимеризации диакрилатов [3] и придают дополнительную подвижность радикалам, увеличивая частоту реакций обрыва и снижая скорость полимеризации. Для проверки предположения о том, что резкое снижение коэффициента диффузии мономера на глубоких стадиях полимеризации может привести к более точному предсказанию величины предельной конверсии, уравнение ТВВ было модифицировано нами за счет введения концентрационно зависимого экспоненциального члена

$$D_1 = D_0 \exp [-E/RT] \times \\ \times \exp [\{-\gamma \omega_1 V_1^* + \omega_2 \xi V_2^*\} / V_{FH}] \times \quad (13) \\ \times \exp (-A \omega_2),$$

где A – константа, позволяющая привести в соответствие величины рассчитанной и экспериментально определенной полной конверсии Q . Это уравнение было использовано для расчета коэффициента диффузии мономера после достижения области максимальной скорости реакции, где весовая доля полимера достигала 0.5. Хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных получено при использовании следующих величин:

$$A = 3.5; Q = 53.8\%; I_0 = 0.02 \text{ мВт/см}^2$$

$$A = 22.0; Q = 67.7\%; I_0 = 0.2 \text{ мВт/см}^2$$

$$A = 0.5; Q = 94.2\%; I_0 = 2 \text{ мВт/см}^2$$

Помимо хорошего совпадения этих величин с экспериментальными данными была обнаружена интересная тенденция изменения параметра A : при увеличении интенсивности освещения он уменьшается и приближается к предельному значению, равному нулю, при котором модифицированное и немодифицированное уравнения ТВВ становятся идентичными. Эта тенденция показывает, что уравнение ТВВ может быть использовано для расчетов кинетических параметров процесса образования частосшитых сеток при условии, что инициирование фотополимеризации бифункциональных мономеров осуществляется УФ-облучением высокой интенсивности.

Как и экспериментальные данные, модельные расчеты подтверждают существование захваченных радикалов в матрице ПДАДЭГ, что видно из приведенных на рис. 6 рассчитанных кривых зависимости концентрации радикалов от времени. При этом в первые моменты времени указанный параметр резко возрастает вследствие разложения молекул инициатора, а затем становится практически постоянным из-за снижения до нуля эф-

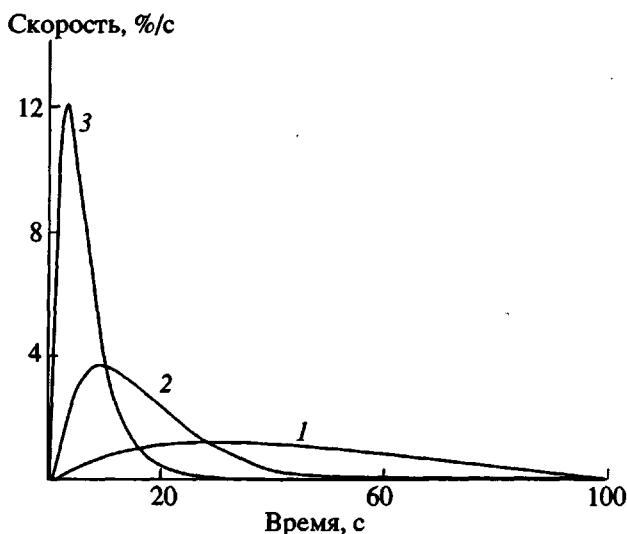


Рис. 4. Теоретически рассчитанная зависимость скорости реакции от времени фотополимеризации ДАДЭГ при интенсивности УФ-облучения 0.02 (1); 0.2 (2) и 2 мВт/см² (3). Скорость выражена в % от исходного количества двойных связей, реагирующих в единицу времени.

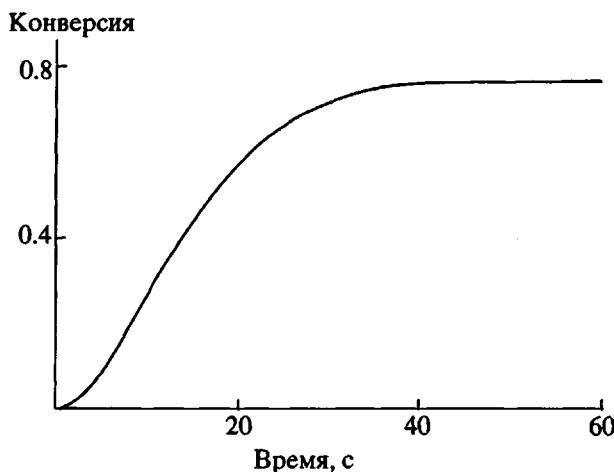


Рис. 5. Кривая конверсия–время, теоретически рассчитанная для полимеризации ДАДЭГ, инициированной УФ-облучением с интенсивностью 0.2 мВт/см².

фективности инициирования, вызванного диффузионными ограничениями. Это в свою очередь вызывает сильное снижение скорости инициирования, а константа скорости обрыва уменьшается до такого низкого значения, что скорость обрыва становится незначительной. Постоянство концентрации радикалов указывает также на существование семейства долгоживущих захваченных радикалов, приводящее к структурным неоднородностям полимерной матрицы, и на то, что использование высоких интенсивностей УФ-облу-

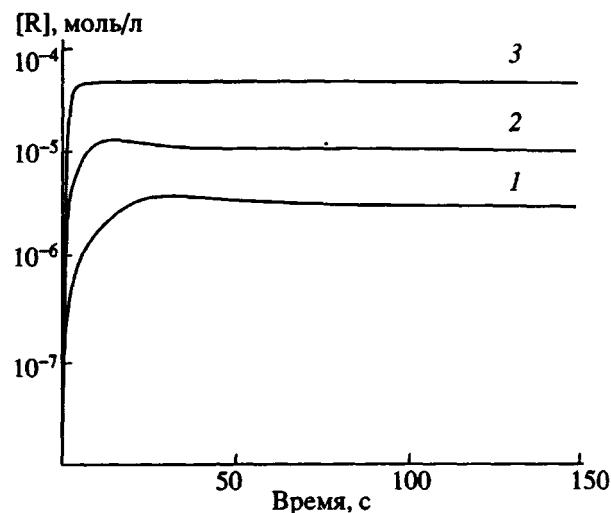


Рис. 6. Теоретически рассчитанные зависимости концентрации радикалов от времени для полимеризации ДАДЭГ, инициированной УФ-облучением интенсивностью 0.02 (1); 0.2 (2) и 2 мВт/см² (3).

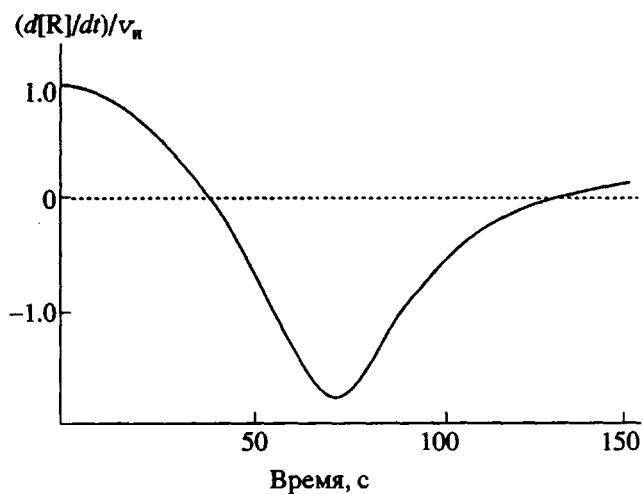


Рис. 7. Теоретически рассчитанная величина отношения скорости изменения концентрации радикалов $d[R]/dt$ к скорости инициирования v_n как функция времени фотополимеризации ДАДЭГ, инициированной УФ-облучением интенсивностью 0.02 мВт/см².

чения способствует увеличению количества таких неоднородностей.

Одним из традиционных приближений при моделировании полимеризационных процессов является квазистационарное приближение для концентрации радикалов (КСП), применимость которого справедлива для линейных процессов, но имеет ограничения для блочной трехмерной полимеризации [39]. В последнем случае это приближение может быть использовано при условии,

что скорость изменения концентрации радикалов существенно меньше скоростей реакций инициирования, роста и обрыва. Отношение скорости изменения концентрации радикалов к скорости инициирования ($d[R]/dt)/v_n$, как функция времени, приведено на рис. 7. В начальные моменты времени это отношение больше нуля, поскольку эффективность инициирования высока, а скорость инициирования больше скорости обрыва. Через 35 - 40 с указанное отношение снижается до нуля, свидетельствуя о том, что скорости инициирования и обрыва сравниваются, и только в этой области справедливо квазистационарное приближение. По мере протекания реакции эффективность инициирования падает, скорость инициирования становится ниже скорости обрыва, акты обрыва начинают превалировать над актами инициирования, концентрация радикалов уменьшается и величина $(d[R]/dt)/v_n$ принимает отрицательное значение. В интервале 75 - 80 с скорость обрыва снижается медленнее, чем скорость инициирования, и отношение $(d[R]/dt)/v_n$ начинает возрастать до постоянного значения, которое оказывается ниже начального, что свидетельствует о прекращении расходования радикалов и сохранении их в захваченном матрицей полимера состоянии.

Таким образом, фотополимеризация ДАДЭГ представляет собой быстрый процесс, в котором при максимальной интенсивности облучения предельная конверсия достигается за 90 с. Увеличение интенсивности УФ-света вызывает повышение предельной конверсии вследствие взаимосвязи кинетики реакции и объемной релаксации полимера, но в любом случае 100%-ная конверсия не достигается из-за диффузионных ограничений, а сорбционные измерения свидетельствуют о том, что остаточный мономер может быть удален изопропиловым или *трет*-бутиловым спиртом. Изучение "темновых" реакций подтвердило наличие в реакционной системе двух типов радикалов: свободных и захваченных. Термообработка полимеров приводит к повышению их температуры стеклования и свидетельствует о возможности дальнейших реакций в результате повышения подвижности захваченных радикалов при нагревании. Предложенная для описания реакции полимеризации модель, основанная на предположении о снижении эффективности инициирования и констант скоростей роста и обрыва с увеличением конверсии и учитывающая влияние объемной релаксации на кинетику процесса, позволила предсказать и объяснить все экспериментально наблюдаемые закономерности. Завышенные значения величин предельной конверсии явились результатом использования уравнения ТВВ для расчета коэффициентов диффузии мономера. Модификация этого уравнения позволила более точно предсказать значения предельных конверсий и продемонстрировать неприменимость

метода квазистационарного приближения для полимеризации бифункциональных мономеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Radiation Curing of Polymers II // Ed. by Randell D.R. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1991.
2. Ruyter I.E., Oysaed H. // CRC Crit. Rev. Biocompatibility. 1988. V. 40. P. 247.
3. Kloosterboer J.G. // Adv. Polym. Sci. 1988. V. 84. P. 1.
4. Kloosterboer J.G., Lippits G.J.M., Meinders H.C. // Philips Tech. Rev. 1982. V. 40. P. 298.
5. Bowen R.L. // J. Dent. Res. 1970. V. 49. P. 810.
6. Loshaek S., Fox T.G. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 3544.
7. Whitney R.S., Burchard W. // Makromol. Chem. 1980. B. 181. S. 869.
8. Scranton A., Bowman C.N., Klier J., Peppas N.A. // Polymer. 1992. V. 33. P. 1683.
9. Bowman C.N., Peppas N.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. P. 2013.
10. Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers / Ed. by Labana S.S. New York: Acad. Press, 1977.
11. Kloosterboer J.G., Lippits G.J.M. // J. Rad. Curing. 1984. V. 11. № 1. P. 10.
12. Kloosterboer J.G., Lippits G.J.M. // Polym. Mat. Sci. Eng. Proc. 1988. V. 56. P. 759.
13. Kurdiakar D.L., Peppas N.A. // Polymer. 1994 (in press).
14. Wilson W., Turner D.T. // Polym. Mat. Sci. Eng. Proceed. 1988. V. 59. P. 413.
15. Wilson T.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 40. P. 1195.
16. Bowman C.N., Carver A.L., Kennett S.N., Williams M.M., Peppas N.A. // Polymer. 1990. V. 31. P. 135.
17. Allen P.E.M., Bennett D.J., Hagias S., Hounslow A.M., Ross G.S., Simon G.P., Williams D.R.G., Williams E.H. // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. P. 785.
18. Kurdiakar D.L., Peppas N.A. // Polymer. 1994 (submitted for publication).
19. Russell G.T., Napper G.N., Gilbert R.G. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 2141.
20. Shen J.C., Tian J., Wang G.B., Yang M.L. // Sci. in China. Ser. B. 1990. V. 33. P. 1046.
21. Zhu S., Tian J., Hamielec A.E., Eaton D.R. // Polymer. 1990. V. 31. P. 154.
22. Decker C., Moussa K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1987. V. 25. P. 739.
23. Платэ Н.А., Малых А.В., Ужинова Л.Д., Панов В.П., Розенфельд М.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 220.
24. Олоновский А.Н., Строганов Л.Б., Ноа О.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 1412.
25. Лебедева Т.Л., Веретяхина Т.Г., Оппенгейм В.Д., Валуев Л.И., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. 1993. А. Т. 35. № 8. С. 1332.
26. Valuev L.I., Platé N.A. // Adv. Mater. 1990. V. 2. P. 405.
27. Яшин В.В., Стрикица М.Н., Ноа О.В., Литманович А.Д., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 4. С. 651.
28. Noah O.V., Platé N.A. // Computational Polym. Sci. 1992. V. 2. P. 173.
29. Polymerization Reactions and Processes / Ed. by Henderson J.N., Bouton T.C. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. V. 104. Washington D.C.: Am. Chem. Soc. 1979.
30. Chern C.S., Poehlein G.W. // Polym. Plast. Technol. Eng. 1990. V. 209. P. 577.
31. Batch G., Macisko C.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 44. P. 1711.
32. Odian G. // Principles of Polymerization. New York: Wiley, 1992.
33. Kurdiakar D.L., Peppas N.A. // Macromolecules. 1994 (submitted for publication).
34. Sadner M.R., Osborn S.L. // Tetrahedron Lett. 1974. V. 5. P. 415.
35. Groenboem C.J., Hageman H.J., Overeem T., Weber A.J.M. // Makromol. Chem. 1982. B. 183. S. 281.
36. Kurdiakar D.L., Peppas N.A. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 733.
37. Vrentas J.S., Vrentas C.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. P. 1931.
38. Diffusion-Limited Reactions / Ed. by Bamford C.H., Tipper C.F.H., Compton R.G. New York: Elsevier, 1985.
39. Bowman C.N., Peppas N.A. // Macromolecules. 1994. V. 24. P. 1914.
40. Mahabadi H.K., O'Driscoll K.F. // Macromolecules. 1977. V. 10. P. 55.

An Investigation of Diffusion-Controlled Multifunctional Homopolymerizations

D. L. Kurdiakar and N. A. Peppas

School of Chemical Engineering Purdue University West Lafayette, IN 47907-1283, USA

Abstract — The kinetic characteristics of bulk crosslinking photopolymerizations were studied using diethylene glycol diacrylate and 1 wt % 2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone as the model polymerization system. An increase in the W light intensity used for initiation caused an increase in the reaction rates and the final conversion. Final conversions were less than 100% because of the diffusional constraints on the reacting species. Results from dark reaction experiments showed the coexistence of two radical populations (free and trapped) in the reacting mass. Heterogeneities remain in the final polymer networks as indicated by an analysis of the effect of thermal treatment on the polymer glass transition temperature. A kinetic model was developed for such bulk crosslinking diffusion-controlled reactions. This model incorporated the change in the initiator efficiency, propagation and termination rate constants with conversion, and the coupling of the reaction kinetics with polymer volume relaxations. Results from simulations performed using this model were in agreement with experimental observations.