

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1995, том 37, № 12, с. 1973 - 1980

СИНТЕЗ И
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(515+14+127)

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ТОНКИХ СЛОЯХ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ

© 1995 г. В. М. Треушников*, С. А. Есин*, Т. А. Зуева*, Ю. Д. Семчиков*,
Т. Е. Князева**, А. М. Янин*, О. М. Семенова*

* Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

** Научно-исследовательский институт химии
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 30.11.94 г.

Исследованы кинетические особенности фотоинициированной радикальной полимеризации некоторых олигоэфирокрилатов в присутствии сополимеров бутил- и метилметакрилата с метакриловой кислотой. Установлено, что ограничение молекулярной подвижности в этих системах за счет увеличения содержания сополимера в слоях приводит сначала к уменьшению эффективности ингибиторов радикальной полимеризации, а затем к уменьшению скорости роста цепи полимеризации. Изменения кинетических параметров полимеризации происходит при подвижностях реагентов, соответствующих временам корреляции вращательного движения парамагнитного зонда (2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил) от 4×10^{-10} до 8×10^{-10} с.

Имея ряд общих закономерностей, кинетика радикальной полимеризации тем не менее существенно отличается в зависимости от способов ее проведения – в растворе, блоке, эмульсиях, суспензиях. Ни к одному из этих способов не относится фотоинициированная радикальная полимеризация в слоях фотополимеризующихся композиций (ФПК), используемых в различных фотолитографических процессах.

Отличительная особенность радикальной полимеризации в слоях ФПК состоит в том, что она проходит в присутствии так называемого матричного полимера, в значительной степени ограничивающего молекулярную подвижность реагентов. Матричный полимер в композицию (смесь одного или нескольких реакционноспособных олигомеров или мономеров с фотоинициатором радикальной полимеризации) обычно вводят для придания слоям ФПК необходимых реологических свойств, в частности формирования нетекущей пленки заданной толщины. Различают два типа ФПК – проявляемые в органических раствори-

телях и в водно-щелочных растворах. ФПК второго типа отличаются от первых практически только матричным полимером, в качестве которого используют растворимые в щелочных растворах полимеры – сополимеры акриловой и метакриловой кислот (МАК) с различными метакрилатами (ММА, бутилметакрилатом (БМА)), сополимеры стирола с малеиновым ангидридом и другие [1 - 3].

В литературе нет сложившихся представлений о зависимости кинетики фотополимеризации от свойств используемого матричного полимера. Цель настоящей работы – исследование влияния природы матричного полимера и олигомеров на кинетику фотоинициированной радикальной полимеризации в слоях ФПК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Об основных закономерностях радикальной полимеризации в слоях ФПК судили на основании кинетических кривых, отражающих зависимость

Таблица 1. Характеристика олигоэфиракрилатов

Марка ОЭА	Формула*	\bar{M}_η	$\eta \times 10^{-6}, \text{м}^2/\text{с}$ (при 20°C)	$\tau_k \times 10^{10}, \text{с}$
ТГМ-3	$\text{MO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{M}$	286	10 - 30	0.6
МГФ-9		566	100 - 150	2.5
МДФ-2	$\text{M}[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{Cl}]_n\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{M}$	714	800 - 900	7.0

* $\text{M}-\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$.

Таблица 2. Молекулярные характеристики сополимеров

Сополимер	Среднее содержание МАК, мас. %	$\sigma^2 \times 10^4$	\bar{M}_w	\bar{M}_η	\bar{M}_w/\bar{M}_η
БМА-МАК	23	1.07	88430	42700	2.07
БМА-МАК	23	8.60	91049	49130	1.85
ММА-МАК	38	6.70	100500	49800	2.01

средней степени конверсии мономера $\bar{\alpha}$ в слое от продолжительности экспонирования t_s , и зависимости пороговой светочувствительности слоев ФПК $S_{\text{пор}}$ от интенсивности света E_0 . Для определения кинетических кривых $\bar{\alpha}(t_s)$ использовали два метода: ИК-спектроскопию, позволяющую регистрировать изменение концентрации двойных связей (полоса поглощения с частотой $v \sim 1640 \text{ см}^{-1}$) в слое во время экспонирования, и лазерную интерферометрию, позволяющую регистрировать изменение толщины слоя непосредственно во время экспонирования (модификация метода дилатометрии). Кинетические кривые снимали при 20°C в атмосфере аргона. Пороговую светочувствительность слоев ФПК определяли как величину, обратную минимальному значению энергетической экспозиции, необходимой для образования не растворимого в определенных растворителях слоя. Методика определения пороговой светочувствительности слоев ФПК описана в работах [4, 5].

Молекулярную подвижность реагентов в слоях ФПК оценивали с помощью метода paramagnитного зонда. Для этого в слой ФПК через газовую фазу вводили paramagnитный зонд (стабильный азотокислый радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксид) и снимали его спектр ЭПР на спектрометре РЭ-1306. На основании спектров ЭПР рассчитывали времена корреляции вращательного движения paramagnитного зонда τ_k по формулам, рекомендованным в монографии [6].

Для идентификации фазового состава ФПК изучали смеси матричных полимеров с мономерами методом физико-химического анализа [7, 8]. В интервале 150 - 360 К исследовали физические переходы основных составляющих ФПК и их смесей. Температуры физических переходов определяли методом ДТА на установке, сконструированной на базе программного регулятора температуры ПРТ-1000М [9]. Масса образцов в опытах ДТА составляла 0.4 - 0.6 г, скорость нагревания - 5 град/мин, погрешность определения температуры хромель-копелевой термопары не превышала 0.1 К.

Изучали главным образом влияние свойств матричного полимера на кинетику фотополимеризации ОЭА марки ТГМ-3ч, представляющего собой в отличие от ОЭА марки ТГМ-3 практически индивидуальное соединение α -метакрилоилокси- ω -метакрилоилигро(оксиэтилен), содержащий по данным ГЖХ не менее 98% основного вещества. Использовали также ОЭА марок МГФ-9 и МДФ-2, характеристики которых приведены в табл. 1. Матричным полимером служили синтезированные в лабораторных условиях методом растворной полимеризации (в этаноле) сополимеры бутилметакрилата с метакриловой кислотой (БМА-МАК) и выпускаемые промышленностью сополимеры MMA с метакриловой кислотой (ММА-МАК) - метакрил 354 К и ПММА, содержащий 2 мас. % метилакрилата (ММА-МА) - Дакрил 2М. Характеристики сополимеров БМА-МАК и MMA-МАК приведены в табл. 2. Степень композиционной неоднороднос-

ти оценивали фракционированием сополимеров по составу методом дробного осаждения [10]. В качестве растворителя использовали ацетон, в качестве осадителя – петролейный эфир. Количественной характеристикой степени композиционной неоднородности сополимеров служила величина дисперсии композиционного распределения σ^2 [11]. Ниже образцы сополимера БМА-МАК со значением $\sigma^2 = 1.07 \times 10^{-4}$ называются композиционно однородными.

Фотоинициатором радикальной полимеризации служили изобутиловый эфир бензоина (ИБЭБ) и фенантренхинон (ФХ), ингибитором – 3,5-дитретбутилбензохинон-1,2 (ОХ).

ФПК готовили путем растворения всех компонентов (матричного полимера, олигомера, фотоинициатора, ингибитора) в этаноле. Содержание растворителя в ФПК составляло от 60 до 70 мас. %. Слои ФПК получали следующим образом: наносили раствор композиции на подложки из нержавеющей стали или окиси кремния методом центрифугирования с последующей сушкой для удаления растворителя. Толщина слоев находилась в пределах от 20 до 50 мкм. Специально следили за тем, чтобы оптические плотности слоев ФПК при длинах волн излучения (в случае ИБЭБ при $\lambda = 365$ нм, ФХ – при $\lambda = 405$ нм) не превышали 0.2 - 0.3. Последнее необходимо для обеспечения в слое одинаковой по глубине скорости полимеризации (приближение бесконечно тонкого слоя).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обсуждение полученных результатов начнем с системы матричный полимер – ОЭА марки ТГМ-ЗЧ – ИБЭБ – ОХ. Типичное изменение вида кинетических кривых $\bar{\alpha}(t_s)$, отражающих зависимость степени конверсии мономера в слое от продолжительности экспонирования, при вариации концентрации матричного полимера в таких системах показано на рис. 1. Можно выделить два крайних случая, один из которых реализуется при сравнительно малых, а другой – больших концентрациях матричного полимера в композиции. В первом случае на кинетических кривых $\bar{\alpha}(t_s)$ четко выделяются три стадии: индукционный период, связанный с выработкой в слоях ФПК ингибитора радикальной полимеризации (ОХ); полимеризация с постоянной скоростью и полимеризация с уменьшающейся до нуля скоростью (завершающая стадия). Во втором случае наблюдается только завершающая стадия процесса, отсутствует индукционный период независимо от содержания в слоях ФПК ингибитора радикальной полимеризации.

Различие в кинетике полимеризации особенно хорошо видно непосредственно на интерферо-

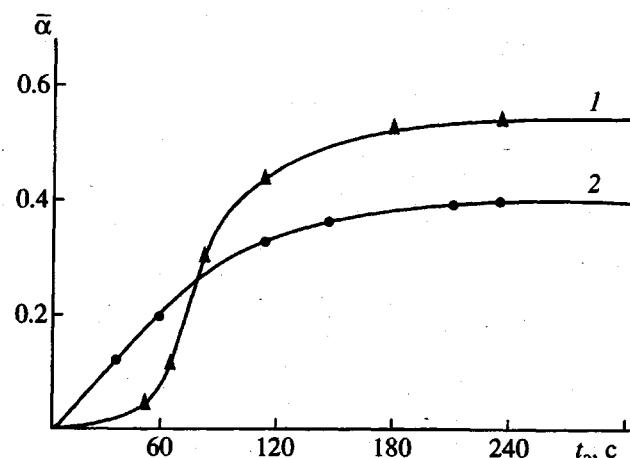


Рис. 1. Зависимость средней степени конверсии $\bar{\alpha}$ мономера в слоях ФПК от продолжительности экспонирования (рутнно-кварцевая лампа ДРК-120; интенсивность света $E_0 = 160$ Вт/м²) при содержании композиционно однородного сополимера БМА-МАК 40 (1) и 70 мас. % (2).

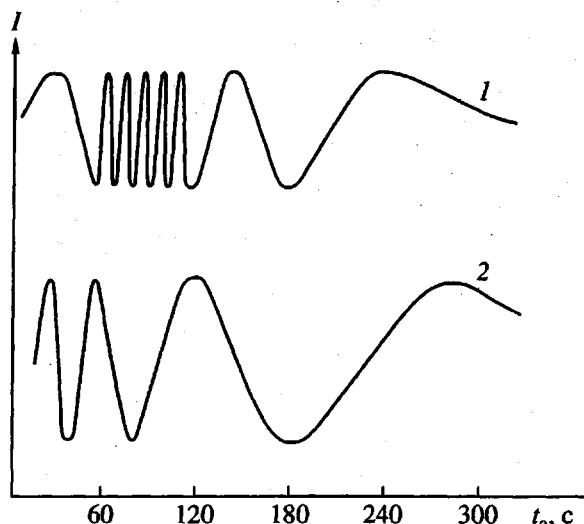


Рис. 2. Интерферограммы, полученные при экспонировании (рутнно-кварцевая лампа ДРК-120; интенсивность света $E_0 = 160$ Вт/м²) слоев ФПК, отличающихся содержанием композиционно однородного БМА-МАК: 1 – 40, 2 – 70 мас. %. I – интенсивность отраженного лазерного луча.

граммме (рис. 2). О наличии стадии, на протяжении которой скорость полимеризации постоянна, свидетельствует серия пиков одинаковой ширины, находящихся на одинаковом расстоянии друг от друга. Об уменьшении скорости полимеризации свидетельствует уширение пиков и увеличение расстояния между ними.

Экспериментально было установлено, что в системах с малым содержанием матричного полимера в достаточно широком интервале изменений

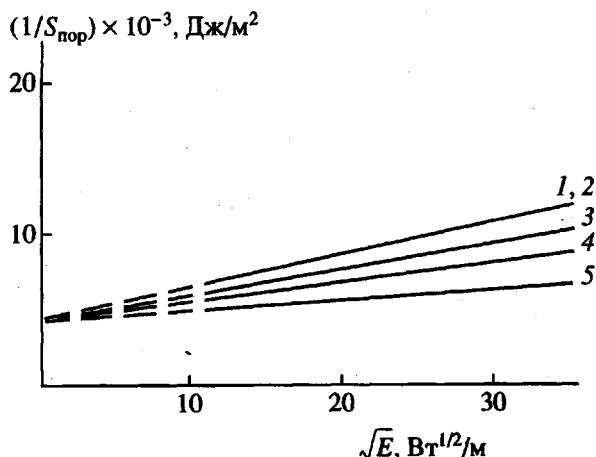


Рис. 3. Зависимость пороговой светочувствительности слоев ФПК от интенсивности света (рутнно-кварцевая лампа ДРК-120) при содержании композиционно однородного БМА-МАК 40 (1), 50 (2), 57 (3), 65 (4) и 70 мас. % (5).

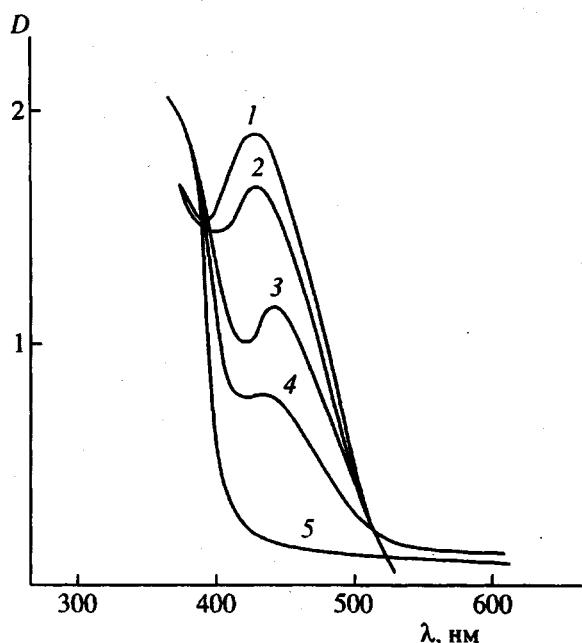


Рис. 4. Спектры поглощения слоев ММА-МА – олигомер марки ТГМ-3 ч с ФХ до (1) и после облучения (рутнно-кварцевая лампа ДРК-120; интенсивность света $E_0 = 700 \text{ Вт}/\text{м}^2$) в течение 30 (2), 90 (3), 210 (4) и 390 с (5).

концентраций ингибитора (от 0.4×10^{-3} до 8.0×10^{-3} моль/л) и фотоинициатора (от 0.1 до 1.5 моль/л) время индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$ прямо пропорционально концентрации ОХ c_x и обратно пропорционально концентрации ИБЭБ c_0 , т.е. определяется выражением

$$\tau_{\text{инд}} = \frac{c_x}{a_\lambda E_0 c_0}, \quad (1)$$

где a_λ – константа скорости фотохимической реакции разложения фотоинициатора; E_0 – интенсивность падающего на поверхность слоя ФПК света.

Изменение концентрации ОХ в таких слоях ФПК приводит главным образом к изменению индукционного периода, не меняя при этом существенно скорость полимеризации на двух последующих стадиях. Можно считать, что ОХ, являясь достаточно высокоэффективным ингибитором, теряет свою эффективность по мере увеличения содержания матричного полимера в композиции. Экспериментально было установлено, что эффективность ОХ как ингибитора радикальной полимеризации сохраняется постоянной в системах, в которых времена корреляции $\tau_k \leq 4 \times 10^{-10}$ с. Изменения вида кинетических кривых $\bar{\alpha}(t_s)$, связанные с уменьшением эффективности ингибитора, наблюдали при $\tau_k \geq 4 \times 10^{-10}$ с.

Об изменении эффективности ингибитора свидетельствует также и изменение зависимости пороговой светочувствительности слоев ФПК от интенсивности света $S_{\text{пор}}(E_0)$ при вариации в них концентрации матричного полимера (рис. 3). С теоретической точки зрения в случае высокоэффективного ингибитора [12]

$$S_{\text{пор}}^{-1} = \frac{c_x}{a_\lambda c_0} + \frac{\gamma_0 \sqrt{k_o}}{2k_p} \frac{\sqrt{E_0}}{\sqrt{a_\lambda c_0}} \quad (2)$$

$$\frac{\gamma_0 \sqrt{k_o}}{2k_p} = \int_0^{\gamma_0} \frac{\sqrt{k_o}}{2k_p} d\alpha \quad (3)$$

(k_p и k_o – константы скорости реакций роста и обрыва цепи полимеризации (обрыв цепи полимеризации происходит по реакции второго порядка); γ_0 – минимальная степень конверсии мономера в слое, необходимая для потери его растворимости); уравнение (3) предполагает, что константы k_o и k_p зависят от степени конверсии мономера в слое.

В случае малоэффективного ингибитора, находящегося в слое ФПК в избытке [12],

$$S_{\text{пор}} = - \frac{a_\lambda}{\ln \left(1 - \frac{\gamma_0 k_x c_x}{k_p c_0} \right)} \quad (4)$$

$$\frac{\gamma_0 k_x}{k_p} = \int_0^{\gamma_0} \frac{k_x}{k_p} d\alpha, \quad (5)$$

где k_x – константа скорости реакции обрыва цепи полимеризации на ингибиторе (обрыв цепи полимеризации происходит по реакции первого порядка).

Экспериментально было установлено, что кривые зависимости $S_{\text{нор}}(E_0)$ соответствуют уравнению (2), если в слоях ФПК время корреляции $\tau_k \leq 4 \times 10^{-10}$ с. При $\tau_k \geq 8 \times 10^{-10}$ с во многих системах зависимость $S_{\text{нор}}(E_0)$ соответствует уравнению (4). Изменение характера кривых $S_{\text{нор}}(E_0)$, как и кинетических кривых $\bar{\alpha}(t_s)$, наблюдается в интервале времен корреляции от 4×10^{-10} до 8×10^{-10} с.

Все приведенные данные свидетельствуют о влиянии молекулярной подвижности реагентов на элементарные реакции роста и обрыва цепи. Для оценки характера этого влияния была экспериментально определена зависимость отношения констант k_p/k_0 от содержания в слое матричного полимера. Для этого в качестве фотоинициатора использовали ФХ, фотовосстановление которого сопровождается уменьшением поглощения в области длин волн от 400 до 500 нм (рис. 4), что позволяет, используя методику [13], определить независимым способом константу скорости фотохимической реакции a_λ . Поскольку ФХ одновременно является и фотоинициатором, и слабым ингибитором радикальной полимеризации [14] и можно считать $c_x = c_0$, уравнение (4) трансформируется в следующее:

$$S_{\text{нор}} = \frac{a_\lambda}{\ln \left(1 - \frac{\gamma_0 k_x}{k_p} \right)} \quad (6)$$

Уравнение (6) позволяет определить отношение k_p/k_0 на основании измерений пороговой светочувствительности слоев ФПК и константы скорости фотохимической реакции a_λ . На рис. 5 приведены зависимости величины $k_p/\gamma_0 k_x$ от содержания в слоях ФПК матричного полимера для трех систем, отличающихся только строением ОЭА. В качестве ОЭА использовали ТГМ-3, МГФ-9 и МДФ-2, матричного полимера – сополимер MMA-МА. Из рис. 5 и табл. 1 видно, что характер указанных выше зависимостей определяется временем корреляции парамагнитного зонда в ОЭА. Если $\tau_k \leq 8 \times 10^{-10}$ с, то зависимость величины $k_p/\gamma_0 k_x$ от концентрации матричного полимера в слоях ФПК носит экстремальный характер. При этом характерно, что чем больше τ_k , тем меньше концентрация полимера, при которой наблюдается максимум отношения $k_p/\gamma_0 k_x$. Экспериментально обнаружено, что для всех трех систем максимум отношения $k_p/\gamma_0 k_x$ реализуется при близких временах корреляции ($\tau_k \approx 8 \times 10^{-10}$ с). По данным ИК-спектроскопии численное значение γ_0 слабо зависит от типа ОЭА и находится в интервале 0.6–0.7. Учитывая последнее и результаты, представленные на рис. 5, находим,

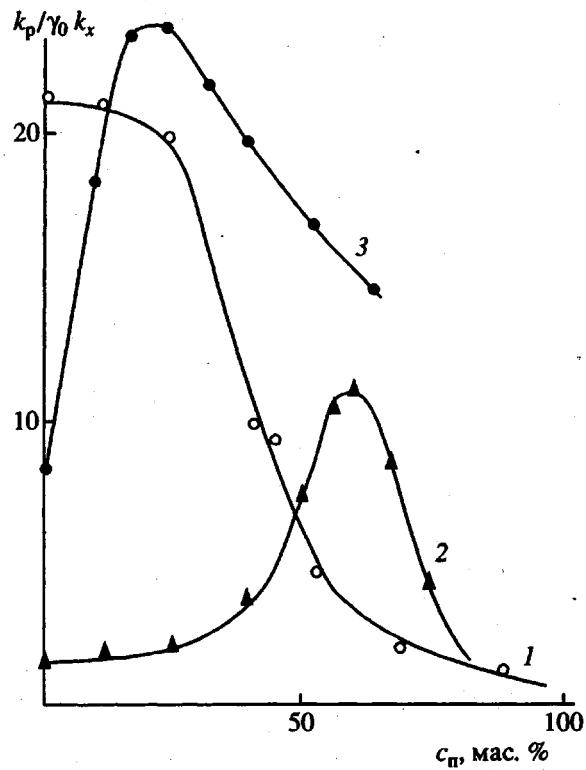


Рис. 5. Зависимость величины $k_p/\gamma_0 k_x$ от содержания MMA-МА в слоях ФПК с МДФ-2 (1), МГМ-3 (2) и МГФ-9 (3).

что максимальное значение величины $k_p/\gamma_0 k_x$ много больше единицы (порядка 10).

Анализ существующих представлений о влиянии молекулярной подвижности реагентов на кинетику и механизм радикальных реакций [15–18] приводит к выводу, что сложный характер зависимостей, представленных на рис. 5, объясняется селективным замедлением (остановкой) элементарных реакций полимеризации в результате изменения молекулярной подвижности реагентов. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что ограничение молекулярной подвижности реагентов, вызванное увеличением содержания матричного полимера или использованием олигомеров с большим временем корреляции, вызывает сначала замедление (остановку) реакции обрыва цепи на ингибиторе и затем – реакции роста цепи.

Неожиданность полученных результатов состоит в том, что указанные процессы происходят в системах, которые по агрегатному состоянию ближе к жидким, чем к твердым средам. ОЭА марки МДФ-2 – типичный пример хотя и сравнительно вязкой, но все-таки легко текучей жидкости, время корреляции τ_k в которой больше 4×10^{-10} с. Полимеризация в его присутствии проходит без индукционного периода (обрыв цепи полимеризации протекает под действием высокого

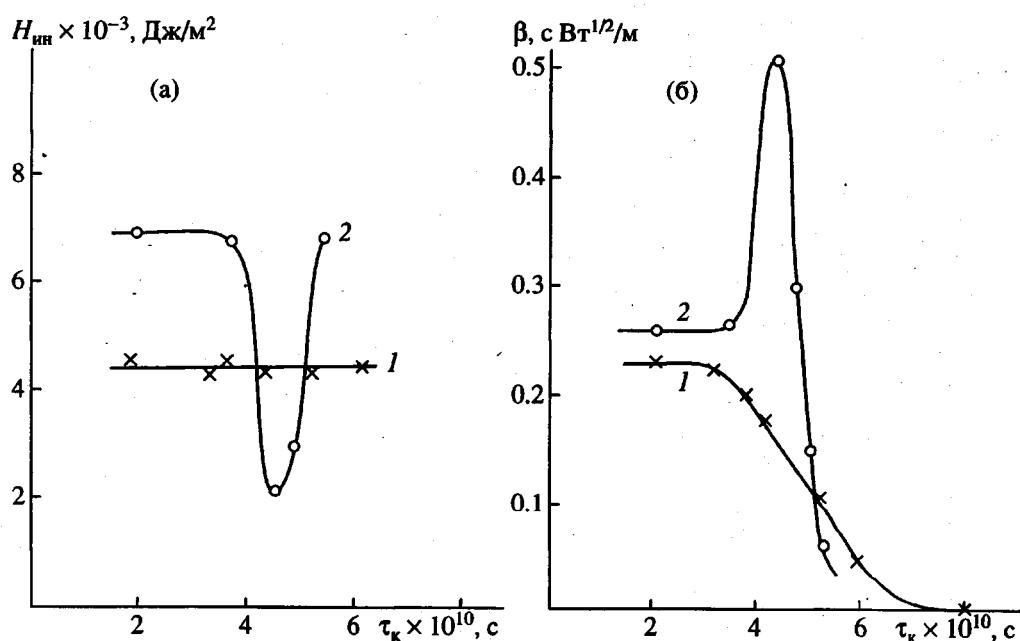


Рис. 6. Зависимость величины H_{nn} (а) и β (б) от времени корреляции ПЗ в слоях БМА-МАК-ОЭА марки ТГМ-3 ч в случае композиционно однородного (1) и композиционно неоднородного сополимера (2).

эффективного ингибитора по реакции первого порядка).

Рассмотрим более детально влияние свойств матричного полимера на процессы в интервале изменения времени корреляции τ_k от 4×10^{-10} до 8×10^{-10} с (т.е. в переходной области). Об изменении характера полимеризации в этой области значений τ_k лучше всего следить по изменению вида зависимостей $S_{\text{пор}}(E_0)$. В соответствии с уравнениями (2) и (4) в общем случае данную зависимость можно представить в виде

$$S_{\text{пор}}^{-1} = H_{nn} + \beta \sqrt{E_0}, \quad (7)$$

где H_{nn} и β – некоторые постоянные, численные величины, физический смысл которых меняется в переходной области значений τ_k .

На рис. 6 приведены зависимости величин H_{nn} и β от времени корреляции τ_k для ряда ФПК, отличающихся матричным полимером. Видно, как сильно различается поведение систем в переходной области при использовании различных сополимеров, указанных в табл. 2. Из всех сополимеров особый интерес представляет композиционно однородный сополимер БМА-МАК. При использовании этого сополимера в переходной области величина H_{nn} остается постоянной, а величина β монотонно уменьшается. Последнее возможно, если при ограничении подвижности реагентов в слоях ФПК в данной области значений τ_k уменьшается только эффективность ингибитора. Действительно, если имеет место только это, то

$$S_{\text{пор}}^{-1} = \frac{c_x}{a_\lambda c_0} + \frac{\sqrt{k_o}}{2k_p} \left(\gamma_0 - \frac{k_p}{k_x} \right) \frac{\sqrt{E_0}}{\sqrt{a_\lambda c_0}} \quad (8)$$

Из уравнения (8) видно, что при увеличении отношения k_p/k_x монотонно уменьшается величина β .

При использовании всех других сополимеров как H_{nn} , так и β изменяются сложным образом. Это означает, что с уменьшением эффективности ингибитора одновременно меняются механизм полимеризации и другие параметры, определяющие кинетику фотополимеризации в слоях ФПК.

Методом ДТА были изучены смеси всех сополимеров, указанных в табл. 2, с ОЭА марки ТГМ-3. Для этих смесей характерно не менее двух режимов стеклования, температуры переходов которых приближаются к таковым для чистых компонентов (рис. 7). Поскольку в изученных системах отсутствует опалесценция и полное пространственное разделение фаз, можно предположить, что все изученные системы представляют собой примеры микрогетерогенных систем с близкими показателями преломления фаз. Очевидно, что в этих системах процесс фазового раслоения при формировании слоев (удалении растворителя) не приводит к полному пространственному разделению равновесных по составу фаз из-за высокой вязкости получаемых систем. Последние фиксируются на стадии образования термодинамически метастабильной, но кинетически довольно устойчивой микрогетерогенной дисперсной системы [8].

Особенностью системы с композиционно однородным сополимером БМА-МАК является то, что в этой системе при всех концентрациях полимера в смеси сосуществуют только две фазы (рис. 7а), тогда как в случае композиционно неоднородного сополимера БМА-МАК – не менее трех

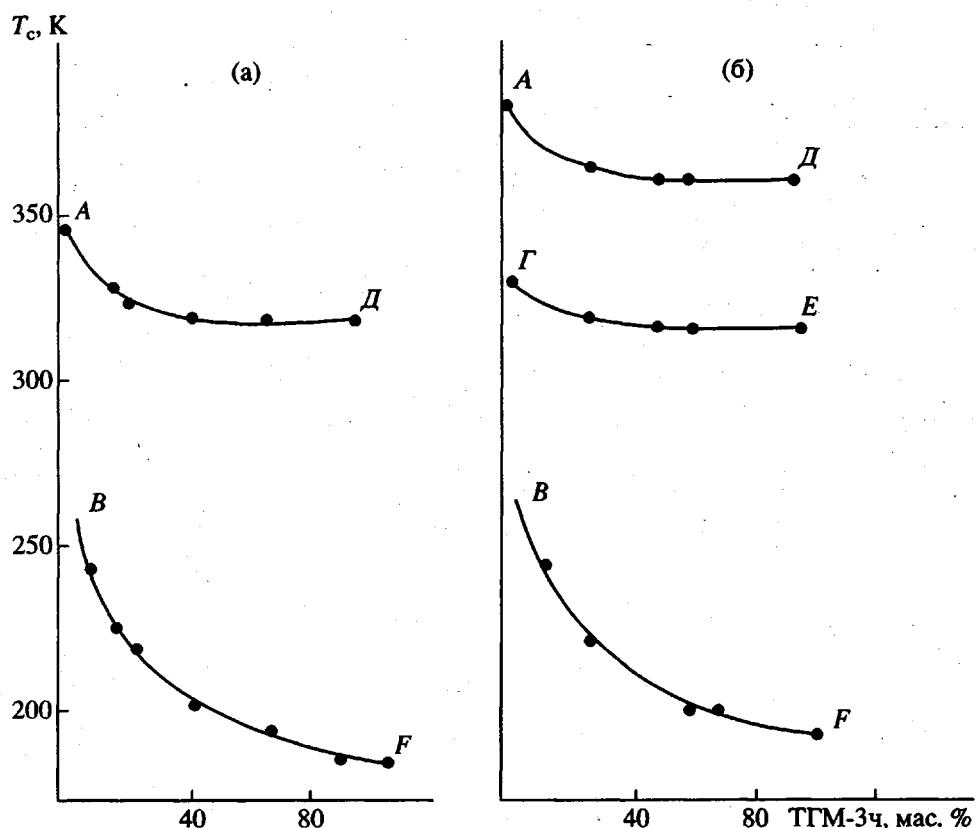


Рис. 7. Диаграмма температура стеклования – состав смеси (сополимер БМА–МАК–ОЭА марки ТГМ-3ч) в случае композиционно однородного (а) и композиционно-неоднородного сополимера (б): *BF* – линия стеклования фазы, концентрированной по ТГМ-3ч; *AD, GE* – линии стеклования фазы, концентрированной по сополимеру БМА–МАК.

(рис. 7б). В двухфазной системе, вероятно, ОЭА тонко распределен в матрице полимерной фазы, т.е. имеет место практически идеальное разделение на жидкую фазу, состоящую из мономера, и твердую, состоящую из полимера. Увеличение температуры стеклования жидкой фазы (рис. 7а) и, следовательно, уменьшение подвижности реагентов в ней можно связать с армирующим действием твердой полимерной фазы на микрокапли жидкого мономера, размеры которых уменьшаются по мере увеличения содержания полимера в системе.

Уменьшение подвижности реагентов в свою очередь приводит к селективной остановке одной из реакций – реакции обрыва цепи на ингибиторе. Наличие лишь одной жидкой фазы олигомера, армированной матричным полимером, объясняет поведение слоев ФПК в переходной области, когда в качестве матричного полимера использовали композиционно однородный сополимер БМА–МАК.

В случае использования в качестве матричного полимера композиционно неоднородного сополимера (рис. 7б), как уже говорилось выше, регистрируется три процесса стеклования. Это сви-

детельствует о наличии по крайней мере двух типов жидких фаз, каждая из которых “армирована” фракциями сополимера разного состава. Для каждой из фаз характерна своя концентрация реагентов, при изменении концентрации матричного полимера также изменяются и концентрации фотоинициатора, ингибитора и мономера. В конечном итоге это приводит к полихронной кинетике и непредсказуемости кинетических параметров систем такого рода в переходной области. Таким образом, используя добавки полимеров можно добиться селективного протекания отдельных реакций процесса радикальной полимеризации.

Из приведенных данных видно, что для этой цели подходят далеко не все полимеры. Требуются специальные полимеры, обеспечивающие строго определенную морфологию реакционной среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Светочувствительные полимерные материалы / Под ред. Ельцова А.В. Совместное изд. СССР и ЧССР. Л.: Химия, 1985. С. 296.

2. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. С. 232.
3. Моро У. Микролитография. М.: Мир, 1990. С. 1239.
4. Треушников В.М., Зеленцова Н.В., Олейник А.В. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1987. Т. 32. № 4. С. 308.
5. Кириш Ю.Э., Ляликов К.С., Калнины К.К. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 8. С. 1886.
6. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976. С. 211.
7. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. С. 504.
8. Rabinovich I.B., Mochalov A.N., Tsvetkova L.Ya., Khlyustova T.B., Moseyeva Ye.M. and Maslova V.A. // Acta Polymerica. 1983. B. 34. № 8. S. 482.
9. Берг А.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. С. 395.
10. Фракционирование полимеров / Под ред. Канто-ва М. М.: Мир, 1971.
11. Изюмников А.П., Вырский Ю.Н. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 5. С. 1005.
12. Есин С.А., Треушников В.М., Зуева Т.А., Олейник А.В. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1989. Т. 34. № 6. С. 450.
13. Треушников В.М., Янин А.М. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1987. Т. 32. № 3. С. 167.
14. Треушников В.М., Есин С.А., Померанцева Л.Л., Зуева Т.А., Калашников Б.П., Макарова С.Д., Олейник А.В. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1990. Т. 34. № 2. С. 119.
15. Шляпинтох Е.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979. С. 344.
16. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. С. 368.
17. Якименко О.Е., Лебедев Я.С. // Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле. Черноголовка: Наука, 1981. С. 27.
18. Треушников В.М., Зеленцова Н.В., Олейник А.В. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1988. Т. 33. № 2. С. 146.

Kinetic Peculiarities of Radical Polymerization in Thin Layers of Photopolymerizable Compositions

V. M. Treushnikov*, S. A. Esin*, T. A. Zueva*, Yu. D. Semchikov*,
T. E. Knyazeva**, A. M. Yanin*, and O. M. Semenova*

* Lobachevskii Nizhnii Novgorod State University
pr. Gagarina 23 Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

** Research Institute of Chemistry, Nizhnii Novgorod State University
pr. Gagarina 23/5, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

Abstract – Kinetic peculiarities of photoinitiated radical polymerization of some oligoester acrylates in the presence of copolymers of butyl- and methyl methacrylates with methacrylic acid were studied. It was found that the hindering of molecular mobility in these systems, caused by the increased content of copolymer in the polymerizing layers, initially lowers the efficiency of the inhibitors of radical polymerization and then decreases the rate of chain propagation. The changes in the kinetic parameters of polymerization occur at the mobilities of reactants characterized by rotational correlation times of a spin probe (2,2,6,6-tetramethyl-4-oxopiperidinoxy) in the range from 4×10^{-10} to 8×10^{-10} s.