

УДК 541(64+14):539.2

ОСОБЕННОСТИ ВОЗНИKНОВЕНИЯ И РАЗВИТИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ В ПОЛИМЕРАХ ПРИ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2000 г. Г. А. Абакумов*, С. Н. Менсов**, А. В. Семенов*, С. А. Чесноков*

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
603600 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

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

Поступила в редакцию 25.08.1999 г.
Принята в печать 17.01.2000 г.

Методом малоуглового рассеяния излучения Не–Не-лазера ($\lambda = 632$ нм) исследованы статистические характеристики неоднородностей плотности полимера, возникающие в объеме фотополимеризующейся среды на основе олигоэфиракрилата бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилоксиэтilen)окси. Установлено, что в ходе реакции происходит монотонный рост амплитуды флюктуаций плотности полимера. Характерный размер неоднородностей увеличивается с уменьшением начальной вязкости композиции. Образование неоднородностей объясняется наличием участка автоускорения реакции полимеризации.

Проблема отверждения фотополимеризующихся композиций (ФПК) требует изучения процессов образования и эволюции флюктуаций плотности полимера. Это продиктовано как фундаментальными, так и чисто прикладными задачами фотополимеризации. В частности, неоднородности определяют разрешение и уровень собственных шумов фоторегистрирующих сред на основе ФПК [1, 2], а также влияют на однородность и прочность изделий литографического и стереолитографического синтеза [3].

В настоящее время общепризнано, что полимеризация мономеров (мет)акрилового ряда сопровождается образованием надмолекулярной структуры [4, 5]. Методами светорассеяния и ультрамикроскопии при полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3) зарегистрировано возникновение светорассеивающих центров с размерами порядка 1 мкм [6]. Микрофотографии реплик с травленой поверхности образцов полимеров олигокарбонатдиметакрилатов показывают наличие неоднородностей полимеров с характерным размером 0.3–0.6 мкм [7]. Авторами [8] методом малоуглового светорассеяния обнаружено, что на участке

автоускорения полимеризации метилметакрилата (ММА) в системе полимер–мономер возникают крупномасштабные флюктуации плотности полимера с характерным размером в несколько десятков микрон, которые остаются в полимере и оказывают влияние на его оптические свойства.

Представляется интересным проведение исследований полимеризации какmono-, так и диметакрилатов одним и тем же методом для корректного сопоставления полученных результатов. Настоящая работа является продолжением [8] и посвящена исследованию процессов фото- и тернополимеризации олигоэфиракрилата бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилоксиэтilen)окси (ОКМ-2) методом малоуглового светорассеяния.

Для диагностики крупномасштабных, по сравнению с длиной волны излучения, неоднородностей использовали фотометрирование спектра малоуглового рассеяния инициирующего лазерного излучения, прошедшего сквозь плоский слой фотополимеризующейся композиции. Неоднородности плотности полимера влекут за собой флюктуации показателя преломления среды [7]. Известно, что среда со случайными неоднородностями показателя преломления рассеивает свет. Варьи-

руя толщину полимеризующегося слоя z , можно одновременно обеспечить и достаточную для наблюдения интенсивность рассеянного под различными углами θ света и условие однократного рассеяния [9]. Последнее позволяет однозначно восстановить функцию корреляции возникающих неоднородностей по угловому спектру рассеяния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали полимеризацию слоев ФПК на основе ОКМ-2 толщиной 0.1 мм, что обеспечивало условие однократного рассеяния. Измеряли интенсивность рассеянного излучения луча полимеризующего Не–Не-лазера ($\lambda = 0.632$ мкм) мощностью ~ 20 мВт. Угол рассеяния от 0.0125 до 0.1 рад. ФПК готовили растворением фотоинициирующей системы 3,5-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 (**ТББХ**) – триэтиламин в мольном соотношении 1 : 50 в промышленном олигомере ОКМ-2, $[\text{ТББХ}] = 5.5 \times 10^{-3}$ моль/л. Композиция не дегазировалась. Фотополимеризацию проводили при температуре 293 К. Светорассеяние при термополимеризации изучали на системе ОКМ-2 – перекись бензоила (2.5×10^{-2} моль/л) при 333 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс фото- и термополимеризации ОКМ-2 сопровождается образованием в полимеризующейся среде флуктуаций оптической плотности. Результаты измерений спектров интенсивности малоуглового рассеяния в зависимости от времени полимеризации при фото- и термополимеризации ОКМ-2 представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

Численный анализ показал, что угловой спектр рассеяния в каждый момент времени описывается гауссовой функцией с точностью $\pm 10\%$. Тогда спектр однократного рассеяния связан с параметрами неоднородностей выражением [10]

$$I_p = \frac{\sigma z}{\pi \theta_0^2} \exp\left(-\frac{\theta^2}{\theta_0^2}\right), \quad (1)$$

где $\sigma = \sqrt{2\pi}\sigma_n^2 k_0^2 l_n/(4\bar{n})$, $k_0 = 2\pi/\lambda$, \bar{n} – средний показатель преломления, σ_n – амплитуда флуктуаций показателя преломления, l_n – размер неоднородностей.

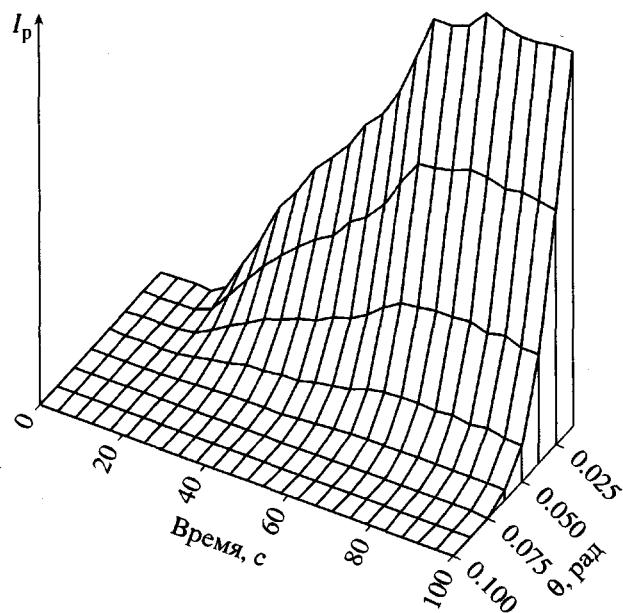


Рис. 1. Временная зависимость углового спектра рассеяния инициирующего лазерного излучения при полимеризации слоя ФПК на основе ОКМ-2.

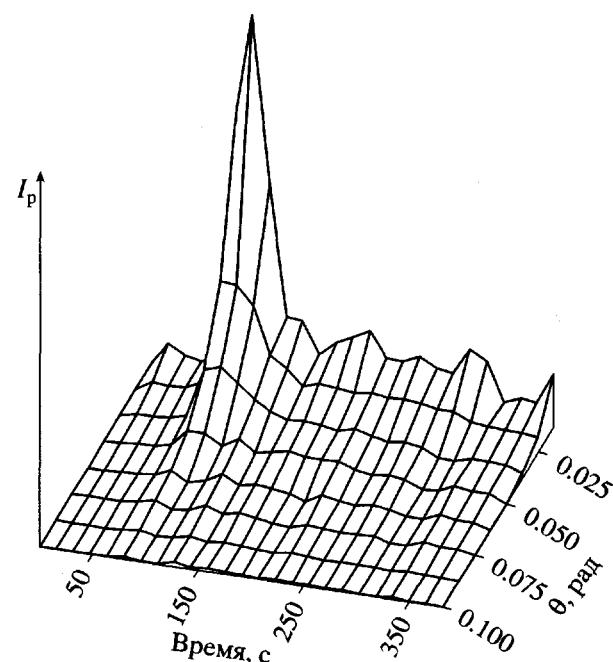


Рис. 2. Временная зависимость углового спектра рассеяния лазерного излучения в объеме полимеризующейся композиции на основе ОКМ-2 с термоинициатором – перекисью бензоила.

родностей, θ_0 – ширина углового спектра, связанная с l_n соотношением

$$\theta_0 = \lambda/l_n \quad (2)$$

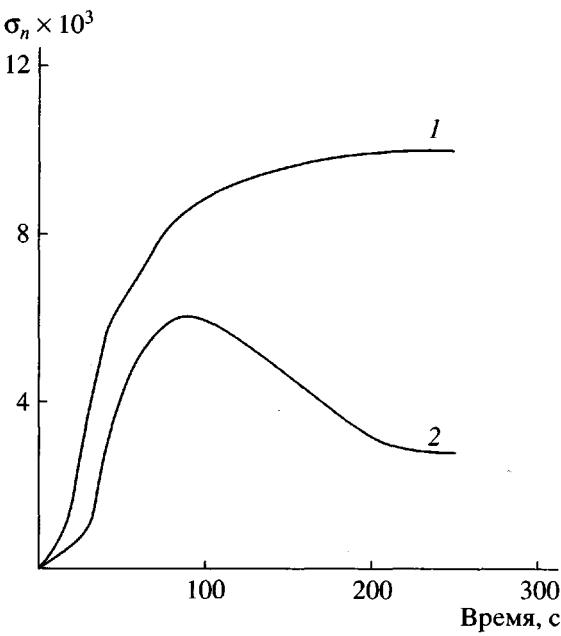


Рис. 3. Зависимость амплитуды флюктуаций показателя преломления от времени полимеризации при фото- σ_{nf} (1) и термо- $\sigma_{nt} \times 500$ инициировании (2).

Как следует из экспериментальных данных, представленных на рис. 1 и 2, на определенном этапе полимеризации ОКМ-2 независимо от характера инициирования процесса в полимеризующейся среде образуются флюктуации оптической плотности. В свою очередь, морфология возникших неоднородностей во многом определяется способом инициирования. На рис. 3 показано изменение амплитуды флюктуаций σ_n для процессов фото- и термополимеризации. В ходе термополимеризации после возникновения оптических неоднородностей величина σ_n нарастает, проходит через максимум и спадает к завершению реакции. Такая эволюция неоднородностей аналогична развитию флюктуаций плотности полимера в полимеризующемся ММА [8]. При фотополимеризации ОКМ-2 в когерентном свете σ_n резко возрастает на участке автоускорения, и затем продолжает монотонно расти до завершения полимеризации. При этом величина σ_n значительно выше, чем при термополимеризации. Необходимо отметить, что в процессе полимеризации (фото- или термо-) изменяется амплитуда флюктуаций, но не размер оптических неоднородностей. Последний не зависит от способа инициирования и остается постоянным с

момента возникновения неоднородностей и до завершения процесса. Оценка размера неоднородностей на рис. 1 и 2 по формулам (1) и (2) дает величину порядка 15–20 мкм.

Из полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что причиной возникновения надмолекулярных структур при полимеризации ФПК, как и композиций без фотоинициаторов, является неустойчивость полимеризующейся системы на участке автоускорения. Значительное усиление амплитуды флюктуаций и ее монотонный рост по ходу реакции (рис. 3) обусловлен нелинейным взаимодействием ФПК с инициирующим излучением. Здесь на начальном этапе реакции (участок ускорения полимеризации) полимеризующаяся система неустойчива по отношению к малым локальным возмущениям (отклонениям от среднего по объему значения) степени конверсии. Вследствие этого даже в однородном световом поле фотополимеризующаяся среда становится неоднородной с флюктуациями плотности полимера, а, значит, и показателя преломления с некоторым радиусом корреляции l_n . Если инициирующее излучение когерентно и его длина волны во много раз меньше размера образовавшихся неоднородностей, то в результате дифракции света на этом неоднородном распределении показателя преломления формируются случайные неоднородности интенсивности излучения в полимеризующемся объеме с тем же радиусом корреляции, что и флюктуации показателя преломления [9]. Это в свою очередь приводит не только к дополнительному усилинию амплитуды флюктуаций плотности полимера на участке ускорения, но и вызывает монотонный рост амплитуды неоднородностей показателя преломления в течение всей реакции.

Радиус корреляции неоднородностей плотности отверждающейся ФПК зависит от вязкости мономера. На рис. 4 представлены нормированные угловые спектры рассеяния излучения, прошедшего сквозь слой ФПК с различной вязкостью. Вязкость композиции изменяли добавлением в ФПК либо диметакрилового эфира этиленгликоля, либо толуола. Из полученных значений θ_0 , учитывая соотношение (2), следует, что размер неоднородностей обратно пропорционален квадратному корню из коэффициента вязкости.

Зависимость размера неоднородностей от вязкости ФПК (рис. 4) можно объяснить в рамках диффузационной модели (аналогично [8]), считая коэффициент вязкости обратно пропорциональным коэффициенту диффузии. В результате неустойчивости полимеризующейся системы на начальном участке реакции возникает первичная неод-

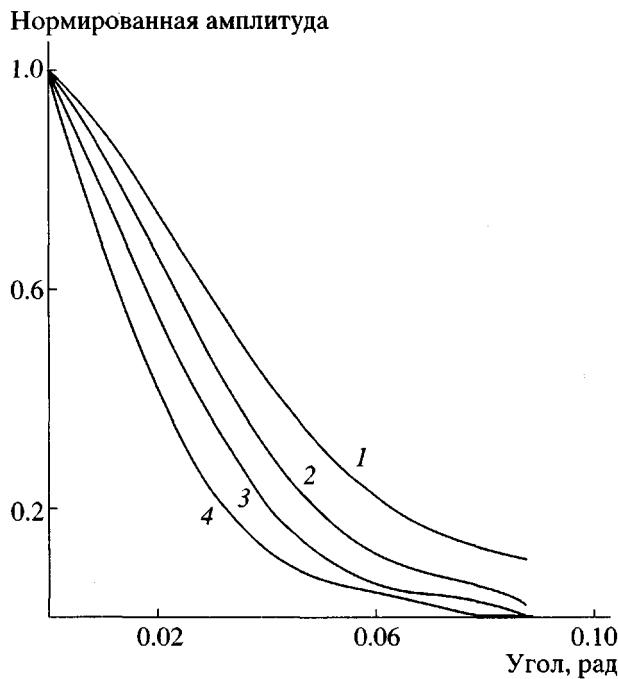


Рис. 4. Угловые спектры рассеяния лазерного излучения, прошедшего сквозь слой ФПК с различной начальной вязкостью. Вязкость $\eta \times 10^3 = 196$ (1), 117 (2), 78 (3) и 39 Па с (4); $\theta_0 = 0.039$ (1), 0.03 (2), 0.025 (3) и 0.017 рад (4); $l_n = 16$ (1), 20.6 (2), 25.2 (3) и 35.6 мкм (4).

нородность некоторого размера l_n с превышением плотности полимера над средним уровнем ΔP . Вследствие диффузии ΔP уменьшается со скоростью $W_d = D\Delta P/l_n^2$. Последнее выражение представляет собой второй закон Фика в конечных разностях [11]. Однако из-за гель-эффекта в области с повышенной плотностью полимера скорость полимеризации U выше средней по объему на величину $\Delta U = U(P)\Delta P$, где $U'(P) = dU/dP$. Естественно, что первичная неоднородность усиливается, если $U'(P)\Delta P > D\Delta P/l_n^2$. Следовательно, в системе могут развиваться неоднородности с размером от $l_n > \sqrt{D/U'(P)}$ до размера реактора. Однако вероятность зарождений первичных неоднородностей падает с увеличением их размера.

Таким образом, можно предложить следующую модель образования и развития неоднородностей плотности полимера при фотополимеризации ФПК. На начальном этапе реакции ФПК можно считать квазираствором, поскольку полимерные образования достаточно подвижны, а их

размер во много раз меньше размера изучаемых неоднородностей [7]. В этом случае можно использовать макроскопические параметры системы (вязкость композиции, скорость реакции) для описания формирования флуктуаций плотности полимера. С течением времени подвижность макромолекулярных образований падает. Вследствие этого размер неоднородностей, определившийся на начальном этапе, остается постоянным во все время полимеризации. Дифракционные эффекты при нелинейном взаимодействии ФПК с инициирующим излучением обусловливают значительное усиление и монотонный рост амплитуды флуктуаций плотности полимера в ходе реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volodin B.L., Kippelen B., Meerholz K., Javidi B., Peyghambarian N. // Nature. 1996. V. 383. P. 58.
2. Mensov S.N., Semyonov A.V., Chesnokov S.A. // Proc. SPIE. 1997. V. 3317. P. 200.
3. Jacobs P. // Cutting Tool Eng. 1993. V. 45. № 3. P. 26.
4. Берлин А.А. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
5. Ringsdorf H. // Supramolecules Sci. 1994. V. 1. P. 5.
6. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые поликарилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
7. Сивергин Ю.М., Перникс Р.Я., Киреева С.М. Поликарбонат-(мет)-акрилаты. Рига: Зинатне, 1988.
8. Дьячков А.И., Левинский А.И., Менсов С.Н. // Высокомолек. соед. 1987. Т. 29. № 9. С. 1917.
9. Рытов С.М., Кравцов Ю.А., Татарский В.И. Введение в статистическую радиофизику. М.: Наука, 1978. Ч. 2.
10. Исимару Акира. Распространение и рассеяние волн в случайно неоднородных средах. М.: Мир, 1981.
11. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.

Development and Evolution of Supramolecular Structure in Polymers under Photopolymerization

G. A. Abakumov*, S. N. Mensov**, A. V. Semenov*, and S. A. Chesnokov*

*Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Tropinina 49, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

**Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

Abstract—The statistical characteristics of density fluctuations appearing in the bulk of a photopolymerizing medium based on bis(methacryloyloxyethyleneoxyacryloyloxyethylene)oxy oligoetheracrylate were studied by the small-angle scattering of He–Ne laser radiation ($\lambda = 632$ nm). It was shown that the amplitude of polymer density fluctuations rises monotonically in the course of reaction. The characteristic size of fluctuations grows as the initial viscosity of composition decreases. The formation of fluctuations is explained by the presence of autoacceleration region of the polymerization reaction.