

УДК 541(64+14):542.952

ОСНОВНЫЕ УСЛОВИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ НЕЗАТУХАЮЩЕЙ ФРОНТАЛЬНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ЖИДКИХ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЯХ¹

© 2008 г. С. А. Чесноков*, В. М. Треушников**,
Ю. В. Чечет*, В. К. Черкасов*, О. Н. Мамышева*

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук

603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

**Общество с ограниченной ответственностью
предприятие "Репер-НН"
603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 10.01.2007 г.

Принята в печать 20.07.2007 г.

Показано, что для реализации в жидкой композиции фронтальной фотополимеризации по типу бегущей незатухающей волны необходимо использовать “просветляющиеся” за фронтом композиции, в которых гелеобразование начинается при минимальной глубине полимеризации, например на основе олигоэфир(мет)акрилатов. При использовании композиции, содержащей олигокарбонат-метакрилат и фотоинициирующую систему *o*-бензохинон-амин, экспериментально зафиксирована фронтальная фотополимеризация в слое толщиной более 100 мм. Показано, что границы конверсионных фронтов фотоинициатора и мономера двигаются вглубь слоя композиции синхронно. Установлено, что на первой стадии фронтальной полимеризации координата передней границы конверсионного фронта мономера h связана с временем облучения τ уравнением $h = A_1 \lg \tau - B$, а на второй – выражением $h = A_2 \tau - B$. Обнаружено, что толщина участка слоя композиции, где выполняется условие $h = A_1 \lg \tau - B$, равна ширине конверсионного фронта фотоинициатора и мономера. Предложено общее уравнение движения координаты конверсионной метки фотоинициатора в слое жидкой фотополимеризующейся композиции при незатухающей фронтальной фотополимеризации, описывающее результаты экспериментов.

В течение длительного времени отсутствовал должный интерес к реакциям радикальной фотополимеризации. Полагали, что в научном аспекте изучение такого типа процессов не может дать новых знаний о самой радикальной полимеризации, поскольку она не зависит от способа генерации свободных радикалов. К процессам фотополимеризации существовало скептическое отношение и в плане их практического применения, в частности при синтезе полимеров. Одной из причин такого отношения было убеждение, что свет из-за его поглощения не может проникать в среду на достаточно большие расстояния. Однако в последние годы отношение к этим реакциям стало

меняться. Теоретически были рассмотрены возможности проведения фотополимеризации в средах с неограниченно большой оптической плотностью по типу бегущей волны, в связи с чем в литературе появилось обозначение этих процессов как фронтальная фотополимеризация [1–3]. Разработаны методы фронтальной полимеризации, осуществляемые без воздействия света, в которых, в частности, движение фронта обусловлено неоднородным распределением ингибитора внутри образца [2] или диффузией мономера в полимерный гель [4]. Авторами [5] рассмотрена фронтальная фотополимеризация при постоянном коэффициенте экстинции, что, однако, исключает распространение реакции на неограниченно большие расстояния. К настоящему времени фронтальной фотополимеризации посвящено достаточно много статей [1–3, 5, 6], но нет ни одной работы, в которой были бы описаны процесс и

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32706 и 06-03-08186).

E-mail: sch@iomc.ras.ru (Чесноков Сергей Артурович).

условия его проведения, обеспечивающие движение волны полимеризации с постоянной скоростью (без затухания) на неограниченно большие расстояния. Возможность фотораспада ряда соединений по типу бегущей волны (например, фотоокисление дифенилантрацена в полимерной матрице [7]) не может служить утверждением, что по такому же принципу должна осуществляться и полимеризация различных мономеров. Актуальность проблемы определяется и тем, что метод фронтальной фотополимеризации стал находить применение в одностадийных способах изготовления полимерных оптических изделий [8], что ранее считали не осуществимым при обычных способах полимеризации из-за процессов усадки и тепловыделения.

Цель настоящей работы – определение необходимых условий для проведения фронтальной фотополимеризации по типу бегущей с постоянной скоростью волны в среде с неограниченно большой оптической плотностью и количественное сопоставление экспериментальных результатов с модельными представлениями о кинетике данного процесса.

Теоретическая часть

В наиболее общем случае при облучении среды монохроматическим светом с длиной волны λ для описания пространственного распределения фотоинициатора в ходе фотопреакции можно использовать следующую систему уравнений [9]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C(h, \tau)}{\partial \tau} &= \varepsilon_\lambda \phi C(h, \tau) E(h, \tau) - D_u \frac{\partial^2 C(h, \tau)}{\partial h^2} \\ \frac{\partial E(h, \tau)}{\partial \eta} &= \ln 10 K_\lambda(h, \tau) E(h, \tau) \end{aligned} \quad (1)$$

с начальными и граничными условиями:

$$C(h, 0) = C_0, \quad E(0, \tau) = E_0, \quad (2)$$

где $C(h, \tau)$ и $E(h, \tau)$ – концентрация фотоинициатора и интенсивность света в реакционной среде на расстоянии h от облучаемой поверхности в момент времени τ , ε_λ – мольный коэффициент экстинции фотоинициатора при данной длине волны, ϕ – квантовый выход его фотопревращения, D_u – коэффициент диффузии фотоинициатора в реакционной среде, $K_\lambda(h, \tau)$ – коэффициент поглощения света реакционной средой на расстоянии h от

облучаемой поверхности в момент времени τ . Условия (2) предполагают, что до начала экспонирования фотоинициатор в среде распределен равномерно, а интенсивность света, падающего на поверхность реакционной среды, остается все время постоянной и равной E_0 . Для проведения фронтальной фотополимеризации по типу незатухающей бегущей волны идеальным решением представляется результат, который реализуется при выполнении трех условий [10].

1. По ходу реакции перераспределения фотоинициатора в результате его диффузии не наблюдается, т.е. $D_u = 0$.

2. Превращение фотоинициатора в конечный продукт происходит без образования долгоживущих промежуточных продуктов, т.е. величина коэффициента светопоглощения определяется уравнением

$$K_\lambda(h, \tau) = \left(\frac{1}{h_0} \right) \{ D_\infty^\lambda + (D_0^\lambda - D_\infty^\lambda) \alpha(h, \tau) \},$$

в котором $\alpha(h, \tau) = \frac{C(h, \tau)}{C_0}$ – нормированная концентрация инициатора на толщине слоя h к моменту времени τ ; D_0^λ и D_∞^λ – оптическая плотность среды толщиной h_0 при длине волны λ , когда $\alpha(h, \tau) = 1$ и $\alpha(h, \tau) = 0$ соответственно.

3. При разложении фотоинициатора в среде образуются продукты, которые не поглощают свет с длиной волны λ , т.е. $D_\infty^\lambda / D_0^\lambda = 0$.

В случае реальных систем, особенно при использовании жидких мономеров, $D_u \neq 0$. В работе [8] показано, что при выполнении перечисленных выше условий 2 и 3 диффузионной составляющей в системе (1) можно пренебречь, если экспонирование реакционной смеси производить светом с интенсивностью, превышающей критическую величину E_{kp} , в соответствии с неравенством

$$E_0 \gg \frac{D_u \varepsilon_\lambda C_0^2}{4\phi} = E_{kp}$$

Это принципиально важное условие, которое необходимо учитывать при реализации фронтальной полимеризации. При выполнении пере-

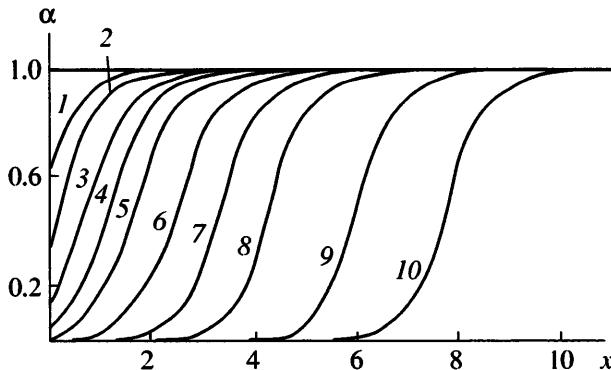


Рис. 1. Теоретические зависимости $\alpha(h, \tau)$, рассчитанные по уравнению (3). Время $t = 0.5$ (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5), 5 (6), 8 (7), 10 (8), 14 (9) и 18 (10). Горизонтальная линия $\alpha = 1.0$ соответствует $t = 0$.

численных выше условий решением системы уравнений (1) является выражение

$$\alpha(h, \tau) = \{1 - [1 - \exp(\varepsilon_\lambda \phi E_0 \tau)] \times 10^{-x}\}^{-1} \quad (3)$$

($x = \varepsilon_\lambda C_0 h$).

Графическое представление данного результата приведено на рис. 1, где учтено, что $t = \varepsilon_\lambda \phi E_0 \tau$ (горизонтальная линия при $\alpha = 1$ отвечает начальному состоянию, когда $t = 0$). Из данного решения видно, что фотохимическая реакция при указанных выше условиях проходит по типу движущегося фронта. Если задать некоторое фиксированное значение степени превращения фотоинициатора — “метку” $\alpha^* = \alpha(h, \tau)$, то из уравнения (3) можно получить выражение для толщины реакционного слоя, на которой к моменту времени τ конверсия инициатора становится равной $\alpha = \alpha^*$

$$h = \left(\frac{1}{\varepsilon_\lambda C_0 \ln 10} \right) \times \\ \times \left\{ \ln [\exp(\varepsilon_\lambda \phi E_0 \tau) - 1] - \ln \left[\frac{1 - \alpha^*}{\alpha^*} \right] \right\} \quad (4)$$

При малых временах экспонирования (начальный период реакции) кинетическая кривая должна описываться уравнением

$$h = \left(\frac{1}{\varepsilon_\lambda C_0 \ln 10} \right) \times \\ \times \left\{ \ln (\varepsilon_\lambda \phi E_0 \tau) - \ln \left[\frac{1 - \alpha^*}{\alpha^*} \right] \right\} \quad (5)$$

$$\text{или } h = A_1 \ln \tau - B.$$

При больших временах ($\varepsilon_\lambda \phi E_0 \tau \gg 1$) выражение (4) приобретает вид

$$h = \left(\frac{1}{\varepsilon_\lambda C_0 \ln 10} \right) \left\{ \varepsilon_\lambda \phi E_0 \tau - \ln \left[\frac{1 - \alpha^*}{\alpha^*} \right] \right\} \quad (6)$$

$$\text{или } h = A_2 \ln \tau - B.$$

Уравнения (4), (5) и (6) отражают кинетику движения фронта фотохимической реакции превращения фотоинициатора. Из последнего следует, что при ($\varepsilon_\lambda \phi E_0 \tau \gg 1$) фронт движется с постоянной скоростью ω , равной

$$\omega = \frac{\phi E_0}{C_0 \ln 10} \quad (7)$$

Заметим, что при этом скорость движения не зависит от мольного коэффициента экстинции фотоинициатора. Подобное выражение получено в работах [2, 3], в соответствии с которым $\omega = \frac{\phi E_0}{C_0}$. Различие в безразмерном коэффициенте пропорциональности связано с тем, что авторы [2, 3] не учли общепринятой записи уравнения Бугера. При $D_\infty^\lambda / D_0^\lambda > 0$ скорость движения фронта замедляется с увеличением времени экспонирования в тем большей степени, чем больше данное отношение [11].

Таким образом, путь, который проходит фронт конверсии фотоинициатора, должен включать в себя два участка: на первом координата конверсионной “метки” h должна иметь логарифмическую зависимость от времени облучения $h = f(\ln \tau)$; на втором зависимость h от времени облучения τ должна быть прямо пропорциональной. Ширина фронта Δh будет задаваться уравнением

$$\Delta h = h(\alpha^* \approx 1) - h(\alpha^* \approx 0) = \\ = h^{(1-\delta)} - h^\delta = \frac{2 \ln \left[\frac{(1-\delta)}{\delta} \right]}{\varepsilon_\lambda C_0 \ln 10}, \quad (8)$$

где δ — некоторая относительная погрешность в оценке величины α , зависящая от метода ее определения. Для спектрофотометрических исследований обычно эта величина находится в пределах

2–4%. Из уравнения (8) следует, что ширина фронта реакции определяется мольным коэффициентом экстинции и концентрацией фотоинициатора: чем они больше, тем более узким фронтом идет процесс. На рис. 1 видно, что независимо от величины t основные изменения α происходят в интервале значений x , равном трем. Например, для кривой б величина α меняется от 0.03 до 0.97 при движении по координате x от 1.2 до 4.2. Фактически x соответствует оптической плотности среды, следовательно, ширина фронта реакции Δh приблизительно равна

$$\Delta h \approx \frac{3}{\varepsilon_\lambda C_0}, \quad (9)$$

что соответствует выражению (8) со значением $\delta \approx 0.02$. Этой же величине отвечает глубина проникновения фронта фотохимической реакции на начальной стадии до установления режима равномерного движения фронта фотохимической реакции. Данная зона фактически ограничивается толщиной слоя, в которой за счет поглощения света фотоинициатором интенсивность света уменьшается в 1000 раз.

Очевидно, что при фотополимеризации конверсионная волна мономера вторична по отношению к конверсионной волне фотоинициатора. В то же время необходимым условием возникновения конверсионной волны фотоинициатора является отсутствие его диффузии в зоне реакции. Для жидкой фотополимеризующейся композиции это означает, что некоторое начальное фотопревращение инициатора должно приводить к резкому нарастанию вязкости (в пределе – к потере текучести) полимеризующейся среды. Иными словами, чтобы фронтальная фотополимеризация развивалась по механизму бегущей волны, конверсионные волны фотоинициатора и мономера должны распространяться синхронно. А именно, граница конверсионного фронта мономера будет двигаться вместе с границей конверсионного фронта фотоинициатора с минимальным запаздыванием от нее. Следовательно, уравнения (4), (5) и (6) должны описывать движение конверсионных меток и фотоинициатора, и мономера. С учетом определения пороговой светочувствительности фотополимеризующейся композиции ($S_{\text{пор}}^\lambda$) [10, 12] требование синхронности выполняется, если

$$S_{\text{пор}}^\lambda E_0 \geq \frac{\omega}{\Delta h} = \frac{\varepsilon_\lambda \Phi E_0}{3 \ln 10} \quad (10)$$

Здесь учли полученное выше выражение для величин ω и Δh . Данное неравенство можно переписать в следующем виде:

$$\frac{S_{\text{пор}}^\lambda}{\varepsilon_\lambda \Phi} \geq \frac{1}{3 \ln 10} \quad (11)$$

С точки зрения классической теории радикальной полимеризации это неравенство невыполнимо. Действительно, для стационарного решения протекания реакции полимеризации, когда скорость инициирования равна скорости обрыва цепи, пороговая светочувствительность определяется выражением [12]

$$S_{\text{пор}}^\lambda \geq \frac{\varepsilon_\lambda \Phi}{\ln \left(1 - \frac{\alpha_k (\varepsilon_\lambda \Phi E_0 k_o)^{1/2}}{\bar{n} k_p (C_0)^{1/2}} \right)}, \quad (12)$$

где k_p и k_o – константы скорости реакции роста цепи полимеризации и ее обрыва; \bar{n} – число свободных радикалов, образующихся при распаде фотоинициатора, способных вести полимеризацию; α_k – степень полимеризации мономера, определяющая завершенность процесса полимеризации (в идеале $\alpha_k = 1$). Принципиальное ограничение связано с тем, что нельзя использовать свет с интенсивностью, большей некоторого предельного

значения. При $E_0 \geq \frac{n^2 k_p^2 C_0}{\alpha_k^2 \varepsilon_\lambda \Phi k_o}$, соотношение (12) те-

ряет физический смысл, что исключает возможность достижения требуемой степени конверсии мономера α_k . Отметим, что предельно достигнутая степень конверсии мономера для таких систем обратно пропорциональна $(E_0)^{1/2}$, т.е. при $E_0 \rightarrow \infty$ степень конверсии мономера стремится к нулю. Указанное ограничение носит общий характер. Полимеризацию таких мономеров, как ММА, БМА и многих других, можно инициировать фотоинициаторами, генерирующими свободные радикалы по реакции Нориша типа I [13] (например, эфирами бензоина). Достаточно высокую степень конверсии мономера удается достичь только при чрезвычайно низкой освещенности образца, обеспечивающей полимеризацию в течение нескольких часов. Увеличение интен-

сивности света всегда приводит к уменьшению предельно достижимой степени конверсии мономера при сколь угодно больших временах облучения. Однако используемые в полиграфии, производстве печатных плат, стереолитографии фотополимеризующиеся композиции такими ограничениями не обладают. Нет ограничений к осуществлению их полимеризации в течение нескольких секунд или долей секунды за счет повышения интенсивности света. Эти данные показывают, что кроме стационарного режима протекания реакции полимеризации возможны и другие, с другими закономерностями. В соответствии с выражением (12) для быстропротекающих процессов, в том числе и для фронтальной фотополимеризации по типу незатухающей бегущей волны, необходимы композиции, полимеризация в которых проходит по "безобрывному" механизму, т.е. когда $k_o \rightarrow 0$ (этот вариант полимеризации обычно рассматривают при объяснении гель-эффекта). В связи с указанным логично для такого типа задач иметь системы, в которых гель-эффект начинается сразу с началом полимеризации. Последнее имеет место в случае некоторых мономеров с достаточно большим молекулярным размером, например олигоэфир(мет)акрилатов [14].

Другой серьезный вопрос в реализации фронтальной фотополимеризации по типу бегущей незатухающей волны – это вопрос о выборе фотоинициаторов, связанный с выполнением условия $D_\infty^\lambda/D_0^\lambda = 0$. Оно касается не только фотоинициатора, но и всей композиции в целом. Свет с длиной волны λ должен поглощать только фотоинициатор: ни мономер, ни продукты фотопревращений инициатора, ни случайные примеси в мономере не должны поглощать свет с данной длиной волны. По чисто техническим причинам такой вариант легче реализовать при облучении светом с длиной волны в видимом диапазоне (400–750 нм). Фотоинициаторов, генерирующих свободные радикалы по реакции Нориша типа I и чувствительных в данном спектральном диапазоне, нет. Такими свойствами обладают дикетоны, в частности α -хиноны, способные генерировать свободные радикалы по реакции фотовосстановления в присутствии подходящих доноров водорода (коинициаторов, обычно третичных аминов). Однако известно, что хиноны являются и ингиби-

торами радикальной полимеризации [15]. Для данных систем значение пороговой светочувствительности определяется выражением [11]

$$S_{\text{пор}}^\lambda = -\frac{\epsilon_\lambda \Phi}{\ln\left(1 - \frac{\alpha_k k_x}{\bar{n} k_p}\right)}, \quad (13)$$

где k_x – константа скорости реакции растущего полимерного радикала с α -хиноном. Из приведенной формулы следует, что, если $k_x \gg k_p$ (типичный случай ингибитора), то никакой полимеризации не может быть. В случае применения таких мономеров, как MMA, при использовании фотоиницирующих систем на основе α -хинонов в заметной степени полимеризации мономера не происходит. Какой выход из создавшейся ситуации? Как и при анализе уравнения (12), необходимо допустить, что для фронтальной фотополимеризации нужны системы, в которых $k_x \rightarrow 0$ (или $k_x \ll k_p$). Если резкое уменьшение k_o в реакции квадратичного обрыва цепи полимеризации с ограничением молекулярной подвижности при гель-эффекте не вызывает возражений, то сведений о возможности подобной ситуации для реакции обрыва на ингибиторе в литературе нет. Известно явление нивелировки реакционной способности, связанное с ограничением молекулярной подвижности, которое могло бы объяснить стремление k_x к k_p , т.е. достижение условия $k_x \approx k_p$ [15]. Тем не менее мы полагаем, что условие $k_x \ll k_p$ может быть достигнуто, в противном случае фотополимеризация, например, олигоэфир(мет)акрилатов [14] не имела бы места. Есть общая закономерность, что с ограничением молекулярной подвижности константы скоростей всех химических реакций уменьшаются (явление остановки химических реакций) [15]. Это уменьшение может составлять $10^{1.5}$ – 10^{12} раз (в меньшей степени для медленно проходящих реакций, в большей степени для быстропротекающих). Можно предположить, что по мере увеличения ограничений на молекулярную подвижность в случае различных реагентов остановка химических реакций начинается не одновременно. Если представить, что можно найти область по подвижности, которая обеспечивает остановку реакции ингибитора с растущим радикалом, но сохраняет еще без изменений скорость реакции роста цепи, то это может дать необходимое условие $k_x \ll k_p$. Возможность по-

добных ситуаций показана в работе [17]. Для объяснения такого типа феноменов могут быть использованы представления, описанные в работе [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с изложенными выше условиями реализации в слое жидкой композиции фронтальной фотополимеризации по типу бегущей не затухающей волны была подобрана композиция следующего состава. В качестве мономера использовали α,ω -бис-(метакрилоилоксистилен)окси (**ОКМ-2**), в качестве фотоинициатора – замещенный *o*-бензохинон (**БХ**) в сочетании с соинициатором диметил-изопропаноламином (**ДМПА**). Характерные особенности мономера и инициирующей системы заключаются в следующем. При полимеризации олигоэфиракрилатов гель-эффект и потеря текучести (или отверждение) полимеризующейся среды наступает на начальной стадии реакции при $\Gamma \sim 1\%$ [14]. Полимеризация ОКМ-2 в присутствии БХ и третичного амина в ОКМ-2 инициируется видимым светом [19] за счет наличия в электронном спектре поглощения БХ двух полос, располагающихся в синем и красном диапазонах спектра (максимумы в области 400 и 600 нм). Облучение композиций светом, проходящим через светофильтр ЖС-16, позволяет инициировать полимеризацию излучением $\lambda > 500$ нм только по длинноволновой полосе поглощения хиона. Инициирующие радикалы генерируются в реакции фотовосстановления хиона, которая приводит к образованию бесцветных продуктов [20]. Таким образом, в ходе реакции заполимеризовавшийся слой композиции становится прозрачным к актиничному излучению и не препятствует инициированию процесса в следующем слое композиции и так далее.

Эксперимент, иллюстрирующий фронтальную фотополимеризацию в изучаемой композиции, основан на регистрации эффекта тепловыделения, сопровождающего полимеризацию метакрилатов. В реактор – металлическую трубку длиной 150 мм и внутренним диаметром 15 мм, герметично закрытую с одного конца бесцветным силикатным стеклом и изогнутую с другого

го конца под углом 90°, были установлены семь термопар. Первая отстояла от стекла на расстоянии 15 мм; интервал между всеми термопарами по длине трубы также составлял 15 мм. В установленный горизонтально реактор помещали композицию ([БХ] = 2.8×10^{-3} моль/л, [ДМПА] = 4.31×10^{-1} моль/л, ОКМ-2), толщина слоя композиции составила 120 мм. Экспонирование проводили снизу через стекло излучением лампы КГМ-24-250 при освещенности 60 кЛк. Параллельность светового потока обеспечивали двумя диафрагмами с отверстиями диаметром 15 мм, расположенными на расстоянии 80 мм друг от друга. Полученные с помощью термопар зависимости температуры фотополимеризующейся среды от времени облучения $T = f(t)$ вместе со схемой, поясняющей эксперимент, приведены на рис. 2.

Кривая I показывает динамику изменения температуры, регистрируемую первой термопарой в точке, имеющей координату по толщине слоя композиции $h = 15$ мм. Видно, что через 16 с после начала облучения происходит резкий подъем температуры. При этом в более глубоких участках слоя никаких изменений температуры не наблюдается. Вторая термопара, установленная на толщине слоя $h = 30$ мм, регистрирует подъем температуры через 24 с после начала экспонирования и т.д. При $h = 105$ мм (седьмая термопара) период индукции процесса, приводящего к подъему температуры, составляет 210 с. Отдельными экспериментами установлено, что через 16 с экспонирования толщина fotoотверженного (потерявшего текучесть) слоя композиции равна 15 мм; в остальной части реактора композиция остается жидкой. При облучении реактора в течение 210 с толщина fotoотверженного слоя $h = 105$ мм. Следовательно, подъем температуры, последовательно регистрируемый каждой термопарой, связан с реакцией полимеризации ОКМ-2, развивающейся в зоне нахождения данной термопары. Период индукции реакции τ_{ind} равен времени прохождения сквозь слой композиции толщиной h передней границы конверсионного фронта полимер–мономер, а именно, полимеризации ОКМ-2 до конверсии, при которой происходит гелеобразование ($\Gamma \sim 1\%$). Гелеобразование композиции можно взять за конверсион-

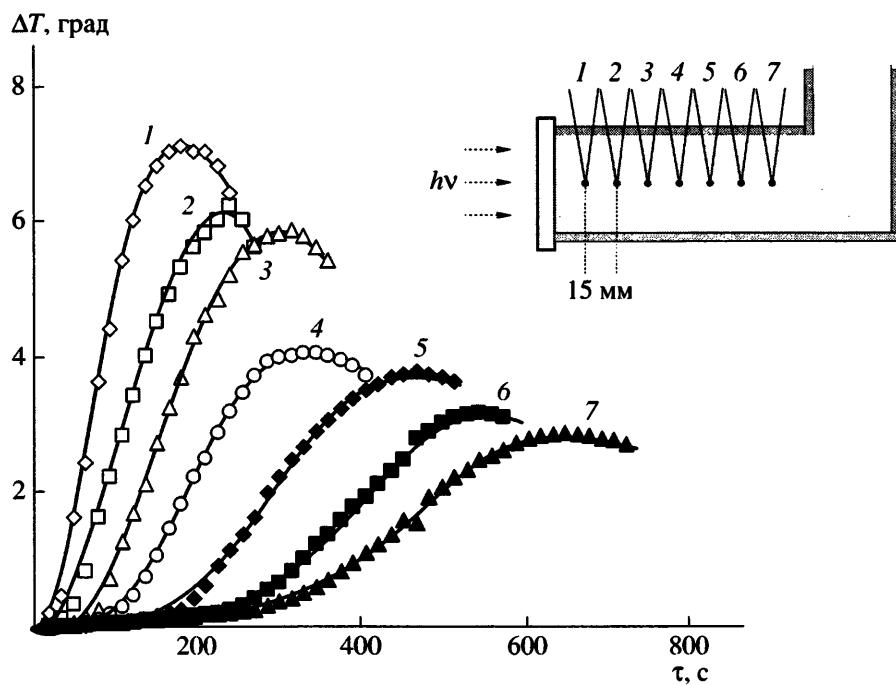


Рис. 2. Иллюстрация эксперимента по регистрации тепловыделения на разных участках слоя композиции ($[БХ] = 2.8 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ДМПА] = 4.31 \times 10^{-1}$ моль/л, ОКМ-2) при облучении светом $I = 60$ кЛк с помощью термопар, установленных в объеме композиции. Пояснения в тексте. Номера кривых соответствуют номерам термопар.

ную метку мономера, что соответствует нормированной концентрации мономера $\alpha_{\text{mon}}^* = 0.99$.

Как следует из описания эксперимента, координата $\alpha_{\text{mon}}^* = 0.99$ в слое композиции равна тол-

щине заполимеризованного слоя композиции h . В соответствии с этим зависимость h от времени облучения τ исследовали по-другому. В установленный вертикально реактор — металлическую трубу диаметром 15 мм, герметично закрытую с одного конца силикатным стеклом, заливали композицию и экспонировали параллельным световым потоком освещенностью 60 кЛк через светофильтр ЖС-16 ($\lambda > 500$ нм) в течение времени τ . После этого удаляли из реактора незаполимеризованную композицию и измеряли толщину полимерного слоя h .

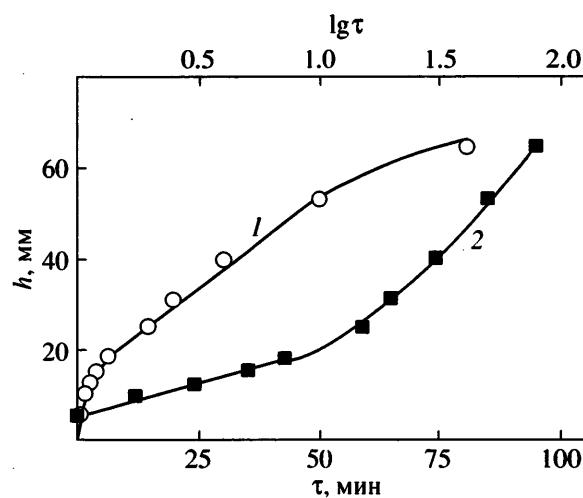


Рис. 3. Зависимости толщины заполимеризованного слоя композиции ОКМ-2, $[БХ] = 2.8 \times 10^{-2}$ моль/л, $[ДМПА] = 4.31 \times 10^{-1}$ моль/л от времени облучения τ (1) и $\lg \tau$ (2).

На рис. 3 приведены экспериментальные результаты (композиция $[БХ] = 2.8 \times 10^{-2}$ моль/л, $[ДМПА] = 4.31 \times 10^{-1}$ моль/л, ОКМ-2) в виде зависимостей $h = f(\tau)$ (кривая 1) и $h = h(\lg \tau)$ (кривая 2). Из кинетической кривой 1 видно, что в ходе реакции скорость нарастания толщины отвержденно-го слоя h (или скорость движения границы конверсионного фронта мономера α_{mon}^*) претерпевает ряд эволюций. В начальный момент реакции она максимальна и затем постепенно уменьшается до прохождения границей фронта вглубь слоя композиции на 20 мм. После этого скорость дви-

жения фронта становится постоянной и не меняется до $h \sim 55$ мм. При $h > 55$ мм движение границы фронта полимеризации замедляется. Конверсию инициатора, необходимую для достижения α_{mon}^* , определяли следующим образом. Исследуемую композицию помещали в спектрофотометрическую кювету $l = 5$ мм и облучали светом различной интенсивности (60, 30 и 6 кЛк) через светофильтр ЖС-16. Уменьшение интенсивности излучения имитировало аналогичный эффект, имеющий место в слое композиции по мере увеличения толщины слоя. Изменение концентрации инициатора регистрировали спектрофотометрически по убыли полосы поглощения инициатора $\lambda_{\text{max}} \sim 600$ нм. Установлено, что независимо от интенсивности падающего излучения эффект гелеобразования в исследуемой композиции возникает при уменьшении концентрации инициатора на 6%. Таким образом, гелеобразование композиции в любой "точке" слоя независимо от h наступает при одной и той же степени превращения фотоинициатора в данной "точке". Для исследуемой композиции $\alpha_{\text{mon}}^* = 0.99$ соответствует нормированной концентрации инициатора α_i , равной 0.94, которую можно принять за "метку" фотоинициатора $\alpha_i^* = 0.94$ (композиция $[\text{БХ}] = 2.8 \times 10^{-2}$ моль/л, $[\text{ДМПА}] = 4.31 \times 10^{-1}$ моль/л, ОКМ-2). Из этого следует, что движение передних границ конверсионных фронтов инициатора и мономера синхронизировано, поэтому математические уравнения, описывающие движение "метки" конверсионного фронта фотоинициатора (4)–(6), должны выполняться и для движения конверсионного фронта мономера. Тогда в соответствии с уравнениями (5) и (6) на некоторой начальной стадии процесса будет соблюдаться зависимость $h \sim \lg \tau$, а при больших временах облучения толщина фотоотверженного слоя композиции h должна быть прямо пропорциональна τ . Справедливость этого вывода подтверждается результатами эксперимента, приведенными на рис. 3. Начальный участок кинетической кривой 1, соответствующий значениям $h < 20$ мм, спрямляется в координатах $h - \lg \tau$ (кривая 2). При $h \geq 20$ мм линейной является зависимость $h = f(\tau)$. При $h > 55$ мм движение конверсионного фронта мономера замедляется, что, по-видимому, связано со световыми потерями (светорассеяние, расходимость светового потока).

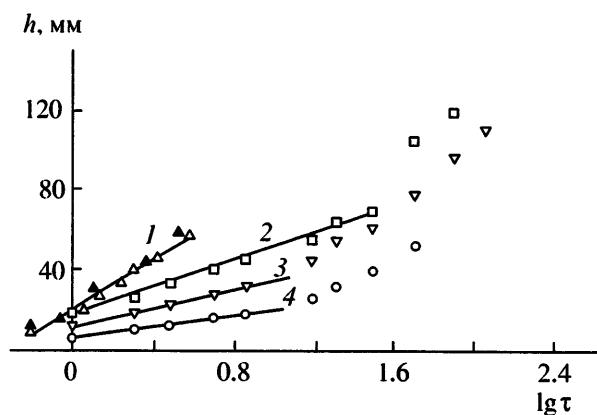


Рис. 4. Зависимость толщины фотоотверженного слоя композиции от логарифма времени облучения при $[\text{БХ}] = 2.8 \times 10^{-3}$ (1), 7.0×10^{-3} (2), 1.4×10^{-2} (3) и 2.8×10^{-2} моль/л (4). Темные точки – данные, полученные по τ_{ind} ; ОКМ-2, $[\text{ДМПА}] = 4.31 \times 10^{-1}$ моль/л.

Аналогичный характер носят зависимости $h = f(\tau)$ для композиций с другими величинами концентрации инициатора: 2.8×10^{-3} , 7.0×10^{-3} и 1.4×10^{-2} моль/л ($[\text{ДМПА}] = 4.31 \times 10^{-1}$ моль/л, ОКМ-2). Для композиции, содержащей $[\text{БХ}] = 2.8 \times 10^{-3}$ моль/л, значение h определялось также и по величине τ_{ind} . На рис. 4 видно, что для всех составов на начальном этапе реакции зависимости $h = f(\lg \tau)$ являются линейными. Это соотношение нарушается при некотором значении толщины фотоотверженного слоя полимера h' . Характерно, что в каждом случае величина h' близка к толщине слоя исходной композиции, имеющей оптическую плотность $D = 3$ ($h_{D=3}$). Так, для композиции с $[\text{БХ}] = 7.0 \times 10^{-3}$ моль/л (рис. 4, кривая 2) расчетное значение $h_{D=3}$ составляет 72 мм, а экспериментальная величина $h' \sim 70$ мм. При $[\text{БХ}] = 1.4 \times 10^{-2}$ моль/л (рис. 4, кривая 3) $h_{D=3} = 36$ мм, значение $h' \sim 35$ мм; при $[\text{БХ}] = 2.8 \times 10^{-2}$ моль/л (рис. 3, кривая 2) $h_{D=3} = 18$ мм, наблюдаемая величина $h' \sim 20$ мм. Необходимо отметить, что прямая 1 на рис. 4 построена по данным, полученным и по периодам индукции, и по времени, необходимому для гелеобразования композиции: оба способа определения координаты h приводят к схожим результатам.

Эти эксперименты доказывают синхронность движения границ конверсионных фронтов фотоинициатора и мономера при фотополимеризации исследуемых композиций, однако не дают инфор-

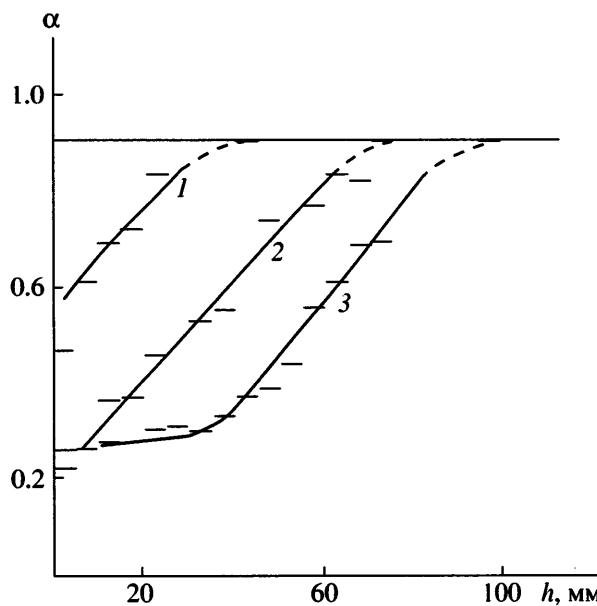


Рис. 5. Изменение нормированной концентрации фотоинициатора α по толщине фотоотверждаемого слоя композиции h при времени облучения 5 (1), 30 (2) и 50 мин (3). $[БХ] = 7.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ДМПА] = 4.31 \times 10^{-1}$ моль/л, ОКМ-2.

мации о ширине конверсионных фронтов реагентов. Образцы, по которым определяли зависимости h от τ , представляют собой полимерные стержни различной длины диаметром 15 мм. Для каждого стержня наблюдается уменьшение жесткости полимера и усиление его окраски (за счет невыработавшегося инициатора) в направлении движения фронта фотополимеризации. Если стержень разделить на части и измерить в каждой из них остаточную концентрацию мономера и инициатора, то в координатах $\alpha_{\text{mon}} - h$ или $\alpha_i - h$ можно построить соответствующий профиль конверсионной волны реагента (мономера или инициатора) в фотоотверженном слое композиции на время реакции τ и определить ширину фронта реакции. Поскольку точное определение содержания мономера в трехмерном ПОКМ-2 невозможно, нами исследовано только распределение инициатора по толщине полимерного слоя. Конверсию фотоинициатора изучали в полимерных образцах, полученных из композиции $[БХ] = 7.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ДМПА] = 4.31 \times 10^{-1}$ моль/л, ОКМ-2. Каждый образец разделяли с интервалом 5 мм на "срезы" и определяли поглощение каждого "среза" D на длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения инициатора $\lambda \sim 600$ нм (в качестве иммерсионной жидкости

использовали ОКМ-2). Таким образом, было получено распределение концентрации инициатора по толщине слоя полимера с шагом 5 мм, возникшее в ходе облучения композиции за 5, 30 и 50 мин. Нормированную концентрацию фотоинициатора α для каждого среза n рассчитывали по формуле $\alpha = [БХ]_n / [БХ]_0$. В графическом виде полученные результаты представлены на рис. 5. Так как величину α усредняли на слой полимера толщиной 5 мм, экспериментальные данные приведены в виде линий, соответствующих интервалам $h = 5$ мм. По описанной выше методике для данной композиции была определена конверсия инициатора, при которой начиналось гелеобразование композиции. Она составила 10%, откуда $\alpha_i^* = 0.9$.

При $\tau = 5$ мин (кривая 1) общая толщина слоя полимера равна 40 мм. Начало линии при $\alpha = 0.9$ обозначает общую толщину фотоотверженного слоя композиции или координату конверсионных меток реагентов α_i^* и α_{mon}^* . При $\tau = 30$ мин (кривая 2) общая толщина слоя полимера увеличивается до 70 мм и величина α достигает минимального значения $\alpha \sim 0.25$ на первых 5 мм слоя. С ростом τ до 50 мин (кривая 3) на зависимости $\alpha = f(h)$ появляется плато: конверсия инициатора на первых 25 мм максимальна и до значений $h \sim 25$ мм остается постоянной ($\alpha \sim 0.25$). При $h > 25$ мм концентрация инициатора в слое полимера монотонно увеличивается. Общая толщина слоя полимера равна 95 мм. Кривые 1 и 2 иллюстрируют возникновение и формирование конверсионного фронта (или конверсионной волны) фотоинициатора, а кривая 3 – движение фронта в полимеризующейся композиции. Из кривых 2 и 3 следует, что ширина фронта $\Delta h \sim 70$ мм.

Сопоставление результатов исследования движения конверсионных фронтов мономера (рис. 4, кривая 2) и фотоинициатора (рис. 5) для композиции $[БХ] = 7.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ДМПА] = 4.31 \times 10^{-1}$ моль/л, ОКМ-2 показывает следующее. Толщина слоя композиции, на которой развивается начальный этап движения фронта мономера, где зависимость $h = f(\lg \tau)$ является линейной ($h' \sim 70$ мм), равна ширине конверсионного фронта фотоинициатора $\Delta h \sim 70$ мм. Кроме того, время формирования конверсионной волны фотоинициатора совпадает с временем сохранения

линейной зависимости между h и $\lg t$ (рис. 4, кривая 2). Отсюда можно утверждать, что начальная стадия реакции, на которой координаты конверсионных фронтов инициатора и мономера описываются уравнением (6) $h = f(\lg t)$, заключается в одновременном формировании конверсионных фронтов инициатора и мономера. На второй стадии реакции сформировавшиеся конверсионные фронты реагентов двигаются с постоянной скоростью (рис. 3, кривая 1) по типу незатухающей бегущей волны.

Природа параметра $h_{D=3}$ непосредственно вытекает из уравнения (3) и рис. 1. Уравнение (3) справедливо только для сред, в которых отсутствует диффузия реагентов. В этом плане важно соотношение скорости движения фронта реакции и скорости диффузионного потока реагентов. При интенсивности инициирующего излучения меньшей критической $E_0 < E_{kp}$ фотополимеризация идти не должна. Для композиции $[БХ] = 7.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ДМПА] = 4.31 \times 10^{-1}$ моль/л, ОКМ-2 экспериментально установлено, что свет, интенсивность которого равна 60 Лк (в 1000 раз меньше, чем в описанных выше экспериментах), не инициирует полимеризацию. По-видимому, для данных композиций и условий полимеризации величина E_{kp} близка к 60 Лк. Отсюда ширина конверсионного фронта мономера ограничивается толщиной слоя композиции, в котором интенсивность светового потока превышает $E_{kp} \approx 60$ Лк и численно равна $h_{D=3}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.В., Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 11. С. 807.
2. Иванов В.В., Смирнов Б.Р. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 3. С. 360.
3. Иванов В.В., Пущаева Л.М., Рытов Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1813.
4. Иванов В.В., Стегно Е.В., Мельников В.П., Пущаева Л.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 10. С. 1733.
5. Иванов В.В., Бегишев В.П., Гусева Л.Р., Костарев К.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 6. С. 1064.
6. Cabral J.T., Douglas J.F. // Polymer. 2005. V. 46. № 12. P. 4230.
7. Иванов В.В., Рытов Б.А., Иванов В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 1. С. 5.
8. Fedorov S.N., Linnik L.F., Treushnikov V.M. // Pat. 5725576, 5833890 USA. 1998.
9. Треушников В.М., Олейник А.В. // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1991. Т. 35. № 3. С. 189.
10. Треушников В.М., Чередник В.И., Олейник А.В. // Вестн. Нижегородского гос. ун-та им. Н.И. Лобачевского. Материалы, процессы и технологии электронной техники. Н. Новгород, 1994. С. 5.
11. Треушников В.М., Зеленцов Н.В., Олейник А.В. // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1987. Т. 32. № 4. С. 308.
12. Треушников В.М. // Сб. Тр. 1 Междунар. науч.-практич. конф. "Современные полимерные материалы в медицине и медицинской технике". Санкт-Петербург, 2005. С. 73.
13. Бартлон Дж., Коул Дж. // Возбужденные состояния в органической химии. М.: Химия, 1978.
14. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. // Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.
15. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
16. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.П. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988.
17. Треушников В.М., Есин С.А., Зуева Т.А., Семчиков Ю.Д., Князева Т.Е., Янин А.М., Семенова О.М. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 1973.
18. Треушников В.М., Зеленцов Н.В., Олейник А.В. // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1988. Т. 33. № 2. С. 146.
19. Чесноков С.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А., Мамышева О.Н., Чечет Ю.В., Неводчиков В.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 12. С. 2258.
20. Абакумов Г.А., Чесноков С.А., Черкасов В.К., Рazuvaev Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 3. С. 773.

General Conditions and Experimental Design of Sustained Frontal Photopolymerization in Photopolymerizable Liquid Compositions

S. A. Chesnokov^a, V. M. Treushnikov^b, Yu. V. Chechet^a,
V. K. Cherkasov^a, and O. N. Mamysheva^a

^a Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Tropinina 49, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

^b OOO Reper-NN,
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603022 Russia
e-mail: sch@ioms.ras.ru

Abstract—It was shown that, in order to accomplish frontal photopolymerization in the mode of self-sustained travelling wave, it is necessary to use compositions that are optically transparent behind the front and experience the onset of gelling at a minimal degree of polymerization, e.g., systems based on oligoether (meth)acrylates. With the use of a composition containing oligocarbonate methacrylate and the *o*-benzoquinone–amine photoinitiator system, frontal photopolymerization in a layer of more than 100 mm thickness was experimentally revealed. It was shown that the photoinitiator and monomer conversion fronts synchronously propagate into the layer. It was found that the coordinate of the leading edge of the monomer conversion front h is related to the irradiated time τ by the equations $h = A_1 \lg \tau - B$ and $h = A_2 \tau - B$ at the first and the second step of frontal polymerization, respectively. It was found that the thickness of the area of the formulation layer in which the condition $h = A_1 \lg \tau - B$ is fulfilled is equal to the width of the photoinitiator and monomer conversion front. A general equation of motion of the coordinate of the photoinitiator conversion label in the layer of a liquid photopolymerizable composition during sustained frontal photopolymerization was proposed for describing experimental data.