

ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОІНІЦІЙОВАНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ АКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ У ТОНКОМУ ШАРІ

Досліджено кінетичні закономірності процесу фотоініційованої полімеризації акрилових мономерів гліколів. Встановлено, що процес, який відбувається в тонкому шарі, описується загальними підходами, визначеними для полімеризації в масі. Аномальність поведінки процесу полімеризації диакрилату поліетиленгліколю можна пояснити просторовою конформацією молекул цього мономера.

Створення нових полімеризаційноздатних мономерів і мономеролігомерних фотополімерних композицій вимагає поглибленого знання умов проведення процесу фотополімеризації (ФПМ). З відомих методів дослідження кінетики ФПМ у тонкому шарі найбільш інформативними та доступними є методи ІЧ-спектроскопії та інтерферометрії.

В даній роботі досліджено кінетичні закономірності фотоініційованої полімеризації акрилових мономерів гліколів, а саме: моноакрилату диетиленгліколю (МАДЕГ); моноакрилату триетиленгліколю (МАТЕГ); диакрилату дутандіолу (БДДА); диакрилату-1,6-гександіолу (1,6-ГДДА); диакрилату поліетиленгліколю (ПЕГДА; $n=11$, $M=600$); диметакрилату бутандіолу (БДДМА); диметакрилату тетраетиленгліколю (ТТЕГДМА) (таб.1). Як джерело УФ-випромінювання була використана ртутно-свинцева лампа ДРТН-3000 потужністю 3000 (Вт/м²), а як фотоініціатор — 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон (ДНФАФ), концентрація якого складала 0,01М. Враховуючи, що максимум поглинання ДНФАФ лежить у межах 360—370 нм, для запобігання ініціювання ФПМ світлом далекої, так званої вакуумної, УФ-області (<200нм), його відфільтрували за допомогою пластинки з ПММА завтовшки 3 мм, яка пропускала УФ-світло з довжиною хвилі вище 300 нм.

Інтерферометричний метод дослідження ФПМ акрилових мономерів за рахунок проведення процесу під безперервним світлінням та постійною реєстрацією результатів експерименту дозволяє виключити вплив пост-ефекту, який утворюється при використанні ІЧ-спектроскопіч-

ного методу. Метод базується на визначенні поточної усадки фотополімерної композиції в процесі полімеризації, виходячи із залежності інтенсивності світла у фіксованій точці інтерференційної картини від часу опромінення. Знаючи величину усадки композиції за відомих методиками [1] було розраховано швидкість перетворення їхніх реакційноздатних груп у процесі полімеризації.

Для дослідження кінетичних закономірностей УФ-ініційованої полімеризації акрилових мономерів методом ІЧ-спектроскопії із застосуванням внутрішнього стандарту (смуга валентних коливань $\nu_s(\text{CH})=2856\text{cm}^{-1}$) були вибрані смуги деформаційних позаплощинних коливань групи ($=\text{CH}_2$). Для запобігання похибок при розрахунках, пов'язаних із зміною товщини шару досліджуваних мономерів, за рівнянням Бугера-Ламберта-Бера було визначено значення молярних коефіцієнтів екстинкції смуг поглинання внутрішнього стандарту і смуг коливань групи ($=\text{CH}_2$), за зміною оптичної густини яких проводились дослідження [2].

В результаті проведених досліджень було визначено: загальну швидкість полімеризації (V), швидкість та константи ініціювання ($V_{\text{ін-кін}}$), час життя радикалів на початкових стадіях ФПМ та в точці початку гел-ефекту (τ_s, τ_{sr}), відношення елементарних констант росту й обриву ланцюга (k_r/k_o), елементарні константи росту й обриву ланцюга на початкових стадіях та в точці початку гел-ефекту ($k_p, k_o, k_{\text{пр}}, k_{\text{ор}}$).

Аналізуючи наведені результати (табл. 2), можна дійти висновку, що в ряду ТРЕГДА, ДПрГДА, 1,6-ГДДА, ДЕГДА, БДДА загальна

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики мономерів

№ п/п	Мономер	молекулярна маса	Густина, D_4^{20} , г/см ³	Показник заломлення, n_D^{20}	Молекулярна рефракція	
					Теоретична величина	Експериментальне значення
1	МАДЕГ	160	1,1131	1,4594	39,16	39,33
2	МАТРЕГ	204	1,1042	1,4605	50,23	49,94
3	БДА	198	1,0642	1,4560	51,10	50,70
4	1,6-ГДА	226	1,0216	1,4588	60,40	60,40
5	ДЕГДА	214	1,1161	1,4601	52,91	52,60
6	ТРЕГДА	258	1,1139	1,4641	63,28	64,04
7	ПЕГДА	600	1,1511	1,4311	137,19	137,22
8	ДІРГДА	242	1,0481	1,4522	62,164	62,31
9	БДМА	226	1,0359	1,4621	59,99	59,80
10	ТЕГДА	330	1,1101	1,4741	84,32	83,59

Таблиця 2

Кінетичні параметри фотополімеризації акрилових мономерів (ДМФАФ) = 0,01 моль/л, лампа ДРТГ-3000, E=58 Вт/м²

№ п/п	Мономер	C, моль/л	V 10 ² , моль/лс	k _i 10 ² , с ⁻¹	V _п 10 ⁴ , моль/лс	θ _s , с	θ _{гр} , с	k _p /k _o	розрахунок			експеримент	
									k _p , л/моль с	k _{рг} , л/моль с	k _o , л/моль с	k _{ог} , л/моль с	k _{ог} , л/моль с
1	МАДЕГ	6,96	8,71	11,13	11,13	0,66	11,72	0,26	536	1,69	2063	6,50	6,50
2	МАТРЕГ	5,41	4,17	15,46	15,46	0,70	6,67	0,21	277	3,05	1320	14,51	14,51
3	БДА	5,37	7,16	3,18	3,18	0,30	25,35	0,19	6639	0,90	34940	4,89	4,89
4	1,6-ГДА	4,52	3,77	2,71	2,71	1,13	26,22	0,47	1358	2,50	2890	5,37	5,37
5	ДЕГДА	5,22	5,18	3,11	3,11	0,46	26,17	0,22	3343	1,03	15196	4,69	4,69
6	ТРЕГДА	4,32	0,31	0,73	0,73	0,90	63,74	0,29	4905	0,98	16912	3,37	3,37
7	ПЕГДА	1,92	5,51	1,53	1,53	0,09	14,43	0,31	250141	9,70	806907	31,39	31,39
8	ДІРГДА	4,33	1,38	2,18	2,18	0,79	38,48	0,32	2352	0,99	7350	3,10	3,10
9	БДМА	4,58	1,65	4,48	4,48	0,86	26,40	0,23	694	0,74	3018	3,20	3,20
10	ТЕГДА	3,36	1,41	1,72	1,72	0,22	41,49	0,06	7207	0,20	120123	3,30	3,30

швидкість полімеризації і швидкість ініціювання на початкових стадіях зростає, що повністю узгоджується із закономірностями процесу полімеризації. В ряді БДДА, ДЕГДА, 1,6-ГДДА, ДПрГДА, ТрЕГДА, ПЕГДА кількість атомів двохвалентного гліколевого радикалу (R_n), що міститься між двома акриловими фрагментами, зростає від 4 до 32, що повинно б приводити до збільшення відстані між двома полімеризаційноздатними групами (L). Але, як видно з табл. 2, для ПЕГДА спостерігається невідповідність швидкості полімеризації як за концентрацією мономеру, так і за кількістю атомів, що можна пояснити зміною конформації молекули мономеру.

Для підтвердження цієї гіпотези для вивченого ряду за допомогою стандартних програм ("MM2" пакету програм "CS CHEM 3D"), було розраховано відстань між акриловими фрагментами (табл. 3).

Було також встановлено, що молекули нижчих діакрилатів мають прямолінійну будову із незначною об'ємною деформацією ланцюга, на противагу їм молекула ПЕГДА має спіралеподібну просторову будову, в якій полімеризаційноздатні групи перебувають на меншій відстані одна від одної, що й може пояснити аномальну поведінку мономеру в процесі фотополімеризації. Тобто, зростає ймовірність ініціювання полімеризації двох ненасичених зв'язків ($C=C$) однієї молекули ПЕГДА одним радикалом з наступною передачею зростаючого ланцюга на пару подвійних зв'язків іншої молекули. Час життя радикалів τ_s і τ_{st} закономірно зростає в ряду БДДА < ДЕГДА < 1,6ГДДА < ДПрГДА < ТрЕГДА, що пояснюється будовою молекул та кількістю реакційноздатних груп в одиниці об'єму.

Порівнюючи кінетичні параметри фотоініці-

йованої полімеризації моноакрилатів гліколів (МАДЕГ, МАТрЕГ) і відповідних діакрилатів (ДЕГДА, ТрЕГДА) (табл. 2) видно, що загальні швидкості процесу та швидкості ініціювання для моноакрилатів є вищими, ніж для діакрилатів. Це можна пояснити як більшими значеннями концентрації реакційноздатних груп моноакрилатів, так і можливим впливом гідроксильних груп моноєфірів гліколів на структурування молекул мономеру в композиції та зміну полімеризаційної активності акрилових фрагментів. Дослідження кінетики полімеризації диметакрилових ефірів гліколів (БДДМА, ТрЕГДМА) і порівняння їхньої реакційної здатності з відповідними діакрилатами показало, що загальні кінетичні закономірності мають такий самий характер зміни, як і для пари "монометакрилат-монокрилат". Значення часу життя зростаючих радикалів, констант швидкості росту та обриву на початкових стадіях та в точці початку гел-ефекту диметакрилатів є співрозмірними з відповідними значеннями цих параметрів для діакрилатів і мають властивості, характерні для переходу зі стаціонарного стану до автоприскорення. Крім того, зі збільшенням кількості атомів у двовалентному гліколевому радикалі диметакрилатів (БДДМА-ТрЕГДМА) зменшуються швидкості полімеризації та ініціювання, що було характерним і для діакрилатів.

Таким чином, дослідження фотоініційованої полімеризації ряду акрилових мономерів дозволило встановити, що процес, який відбувається в тонкому шарі, описується загальними підходами, які були встановлені для полімеризації в масі [3]. Аномальність поведінки процесу полімеризації ПЕГДА можна пояснити можливою просторовою конформацією молекул мономеру.

Таблиця 3

Залежність швидкості полімеризації діакрилатів від довжини (L) двовалентного гліколевого радикалу (R_n)

Мономер	$V \cdot 10^2$, моль/лс	C, моль/л	n	L, A°
БДДА	7,16	5,4	4	9,2
ДЕГДА	5,18	5,2	5	10,6
1,6-ГДДА	3,77	4,5	6	11,7
ДПрГДА	1,38	4,3	7	12,9
ТрЕГДА	0,31	4,3	8	13,3
ПЕГДА	5,51	1,9	32	10,2
БДДМА	1,65	4,6	4	9,0
ТрЕГДМА	1,41	3,4	11	16,3

1. Грищенко В. К., Маслюк А. Ф., Гудзера С. С. Жидкие фотополімеризуючі композиції.— К., Наук. думка, 1985.— 208 с.

2. ІЧ-спектроскопічне дослідження кінетики полімеризації диакрилатів/ Я. П. Ковальський, П. Й. Шаповал, Й. Й. Ятчишин, О. В. Суберляк.— Вісник ДУ “Львівська

політехніка”, “Хімія, технологія речовин та їх застосування”.— 1997, № 332.— С. 87.

3. Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: 1/Influence of photoinitiator concentration, temperature and light intensity./L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, P. Lebaudy.— Polymer.—1997.— V. 38, № 25.— P. 6089—6096.

Shapoval P. Y.

THE INVESTIGATION OF THE PHOTO INITIALLY POLYMERIZATION PROCESS FOR ACRYLIC MONOMERS IN THE THIN-LAYER

The regularities of the process of photo initially polymerization of glycol acrylic monomers have been researched. It has been established that the process in the thin-layer could be described by means of standart approaches for the polymerization in mass. The non-normal behavior of diacrylate polyethyleneglycole could be explained by the point of view of molecular space information.