



УДК 667.5: [541/127]

**КИНЕТИКА ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА
ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬФТАЛАТА (МГФ-9),
ИНИЦИИРУЕМОЙ АЗОБИСБУТИРОНИТРИЛОМ**

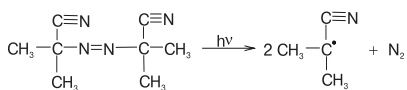
© Ю. А. Тимченко, аспирантка, В. А. Наумов, д.х.н.,
профессор, И. В. Бурт, доцент, МГУП,
Москва, Российская Федерация

Методом ІЧ-спектроскопії вивчено кінетику радикальної фотополімеризації мономера МГФ-9 у присутності ініціатора фрагментаційного типу азобісбутиронітрила. Показано, що азот, що утворюється при розкладанні ініціатора, не вступає в зворотну реакцію з первинними радикалами. Вперше для стаціонарних умов знайдено кінетичне рівняння, що враховує експоненціальну залежність концентрації ініціатора від часу, розроблено методику визначення кінетичних констант і знайдено константи швидкості розкладання азобісбутиронітрила k_{01} і величина $k_2/k_3^{1/2}$ (k_2 і k_3 — константи швидкості росту і обриву ланцюга відповідно).

The kinetics of radical photopolymerization of MGF-9 oligomer initiated by the fragment-type azobistutironitril is considered in the article using IR-spectroscopy method. The mechanism of the process in which the first step is complicated by N_2 formation is discussed in detail. The kinetic equation including the dependence of the initiator concentration on time is found and the rate constants of the elementary steps are estimated.

Фотоініціюємує радикальна полімеризація олигоэфіракрилатов приводить к отверждению соответствующих жидких составов, используемых для изготовления печатных красок и лаков; при этом в качестве мономера может выступать α,ω -бис(метакрилоилокси)олиго (триэтиленгликоль)фталат (МГФ-9) [1—4].

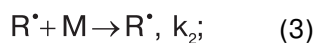
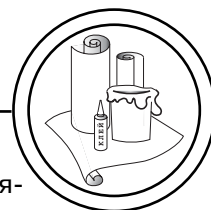
Азобісбутиронітрил — ініціатор фрагментаційного типу, його розкладення під дією УФ-облучения



приводит к образованию первичных радикалов, которые будем обозначать R_0^\cdot . Механизм процесса фотополімеризації МГФ-9, ініціюємуєго азобісбутиронітрилом, можна представити следующим списком элементарных стадий (справа от них написаны их константы скорости):



ПОЛІГРАФІЧНІ МАТЕРІАЛИ



в котором (2) — стадия зарождения (инициирования) цепи; (3) — стадия роста цепи (принимается обычное допущение, что реакционная способность растущих радикалов не зависит от их размеров, по каковой причине все они обозначаются одинаково: R^*); (4) — стадия обрыва цепи; M — молекула мономера (олигомера); P — молекула полимера.

Ранее [3] было найдено, что барботирование азота через исходный раствор приводит к существенному снижению наблюдаемой скорости полимеризации, особенно при степени превращения $M \text{ q} < 0,5$, и это увязывалось с тем, что N_2 — продукт стадии (1). Однако на самом деле реакция, обратная (1), не протекает. Во-первых, в соответствии с законом Генри концентрация растворённого N_2 при замене внешнего воздуха на азот могла увеличиться лишь приблизительно в 1,0 атм/0,8 атм раза, что не могло привести к снижению скорости полимеризации более чем в 2 раза. Во-вторых, крайне маловероятной представляется возможность осуществления тримолекулярной реакции в «клетке».

По нашему мнению, причиной наблюдавшегося в работе [3] эффекта являлось образование при барботировании азота довольно стойкой дисперсии микропузырьков N_2 в жидкой

среде, что приводило к рассеянию и другим потерям части потока УФ-лучей и, как следствие этого, к уменьшению скорости полимеризации. Действительно, как показали наши опыты, при выдерживании раствора в колбе с заполненным азотом свободным от жидкости объёмом в течение 10 суток после барботирования N_2 газовая дисперсия полностью разрушается и скорости полимеризации в случае «деаэрированной» и «недеаэрированной» композиции значительно не различаются.

В связи с этим правомерен вопрос: не образуется ли газовая фаза в ходе стадии (1). Как известно, причиной выделения газовых пузырьков является пересыщение раствора газом, которое характеризуют величиной $s = C/C^*$ (знаком * отмечена равновесная концентрация газа, соответствующая его растворимости). Однако для образования газовых пузырьков необходимо, чтобы в растворе находились их зародыши [5]. Для образования газового зародыша в жидкости необходимо выполнение двух условий: 1) за счёт тепловых флуктуаций плотности жидкости в ней должна сформироваться полость (каверна); 2) образовавшаяся полость должна наполниться газом, растворённым в жидкости.

За короткое время до момента исчезновения полости газ должен извлекаться их объёма жидкости $V_{ж}$, гораздо большего объёма каверны. Для определения соотношения этих объёмов Чирков и Пшеничников [6] приравнивали массу газа, растворённого в объёме жидкости, массе



ПОЛІГРАФІЧНІ МАТЕРІАЛИ

газа, который должен наполнить каверну, откуда следует (M — молярная масса газа, H — постоянная Генри, R — универсальная газовая постоянная, T — температура):

$$V_{ж}/V = 1HRT. \quad (5)$$

Например, при нормальных условиях для водорода, растворённого в воде имеем: $V_{ж}/V \approx 200$.

Эта оценка показывает, что заполнение полости газом за счёт медленного диффузионного процесса маловероятно (если это так для системы N_2 — H_2O , то тем более это справедливо для системы N_2 —МГФ-9). Поэтому, согласно [6], можно себе представить иной путь процесса: сначала за счёт значительной флуктуации пересыщения происходит локальное повышение концентрации газа (пересыщение c_1), а затем в том же месте формируется микрополость, в которую «сваливается» газ. Из (5) следует:

$$c_1 = c/HRT. \quad (6)$$

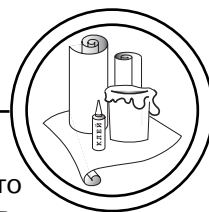
Возможность столь больших флуктуаций объясняется тем, что с ростом пересыщения дисперсия в гауссовом распределении флуктуаций концентрации возрастает быстрее пересыщения. Флуктуации тем больше, чем меньше их пространственный масштаб и чем выше пересыщение. Оценки показали, что вероятность самопроизвольного зародышеобразования может отличаться от нуля лишь при чрезвычайно высоких пересыщениях газом жидкости, порядка $10^4 \dots 10^5$. Однако из

опыта известно, что газообразование начинается при существенно более низких пересыщениях, порядка $10^1 \dots 10^2$ [7—11]. Это противоречие свидетельствует о том, что процесс спонтанного образования газового зародыша не может иметь только флуктуационную природу. В работе [6] высказана следующая гипотеза о механизме зародышеобразования: описанным выше флуктуационным образом в растворе образуется неравновесный подкритический зародыш с существенно меньшим радиусом, который, однако, в силу неизвестных благоприятствующих обстоятельств не рассасывается, а вырастает до равновесного критического размера. По мнению одного из нас [5], таким «обстоятельством» может быть процесс ассоциации подкритических зародышей, если его скорость превышает скорость их рассасывания.

Как бы то ни было, полагая растворимость N_2 в МГФ-9 величиной одного порядка с растворимостью кислорода [2], находим, что даже при полном разложении азобисбутиронитрила (в наших опытах начальная концентрация инициатора $I_0 = 0,05$ М) пересыщение раствора азотом $c \approx (0,05 + 0,02)/0,02 \approx 3,5$, что существенно ниже критического значения. Следовательно, в наших опытах образование газовых пузырьков было исключено.

Таким образом, механизм (1-4) представляется достаточно реалистичным. Ему соответствует следующая система дифференциальных уравнений, часть

ПОЛІГРАФІЧНІ МАТЕРІАЛИ



из которых обращается в алгебраические уравнения в условиях стационарного течения процесса (как обычно, предполагается также, что длина кинетической цепи достаточно велика):

$$-\frac{dl}{dt} = k_{01}l, \quad (7)$$

$$l(0) = l_0 \rightarrow l = l_0 e^{-k_{01}t};$$

$$\frac{dR_0^*}{dt} = 2k_{01}l - \quad (8)$$

$$-k_1 R_0^* \cdot M = 0;$$

$$\frac{dR^*}{dt} = k_1 R_0^* \cdot M - \quad (9)$$

$$-2k_3 R^* = 0;$$

$$-\frac{dM}{dt} = k_2 R^* \cdot M, \quad (10)$$

$$M(0) = M_0,$$

$$M(t_s) = M_s,$$

где курсивными буквами обозначены концентрации соответствующих частиц.

Из (8, 9) находим:

$$R^* = (k_{01}l / k_3)^{1/2}. \quad (11)$$

Подстановка формул (7, 11) в дифференциальное уравнение (10) и интегрирование дают:

$$-\ln \frac{1-q}{1-q_s} = \quad (12)$$

$$= k(e^{-at_s} - e^{-at}),$$

$$k = 2k_2(l_0 / k_{01}k_3)^{1/2},$$

$$a = k_{01}/2,$$

где $q = 1 - M/M_0$ — степень превращения МГФ-9 в момент

времени t , а $q_s = 1 - M_s/M_0$ — то же в момент времени установления стационарного течения процесса t_s (обработка результатов показала, что в отличие от полимеризации МГФ-9 в присутствии перекиси бензоила в рассматриваемом здесь случае нельзя положить $q_s \approx 0$ и $t_s \approx 0$).

Кинетическое уравнение (12) было использовано для определения константы скорости стадии (1) и отношения $k_2/k_3^{1/2}$.

Для этого уравнение (12) было следующим образом преобразовано:

$$y = at,$$

$$y = -\ln(e^{-at_s} + \quad (13)$$

$$+k^{-1} \ln \frac{1-q}{1-q_s}).$$

Кинетика фотополимеризации МГФ-9 в присутствии азобисбутиронитрила изучалась в тонких слоях с помощью ИК-спектроскопии по уменьшению интенсивности, отвечающей валентным колебаниям С=C-связей (1640 см^{-1}). Толщина слоя фотоотверждаемого состава — 32 мкм. Энергетическая освещённость его поверхности, измеренная с помощью прибора ИЭО УФ-1, равнялась $0,7 \text{ Вт/см}^2$. Спектры поглощения в ИК-области снимались на спектрометре Specord IR-75. Степень превращения мономера рассчитывалась по формуле:

$$q = 1 - D/D_0,$$

в которой D и D_0 — оптические плотности соответствующей полосы до и после облучения



ПОЛІГРАФІЧНІ МАТЕРІАЛИ

Зависимость y от t
при $k = 1,328$ ($I_0 = 0,05$ М)

t, c	q	y
10	0,472	0,098
20	0,560	0,262
30	0,600	0,360
60	0,668	0,585
90	0,734	0,941
120	0,766	1,225
180	0,800	1,739
240	0,820	2,340
300	0,830	2,933

образца соответственно. Оптическая плотность определялась методом базовой линии по значениям пиковой интенсивности. Другие детали методики эксперимента, разработанной под руководством М. Е. Перельсона, см. в [3]. В проведении опытов принимали участие А. М. Шаповалов, Л. П. Никольская и Н. А. Арефьев, которым мы выражаем свою признательность.

Анализ показал, что оценка коэффициента корреляции r для линейной зависимости y от t проходит через максимум с ростом k . При расчёте a и k с абсо-

лютной точностью $\pm 0,0001$ найдены значения a и k , соответственно равные 0,0098 и 1,328, доставляющие максимум r (см. таблицу и рисунок).

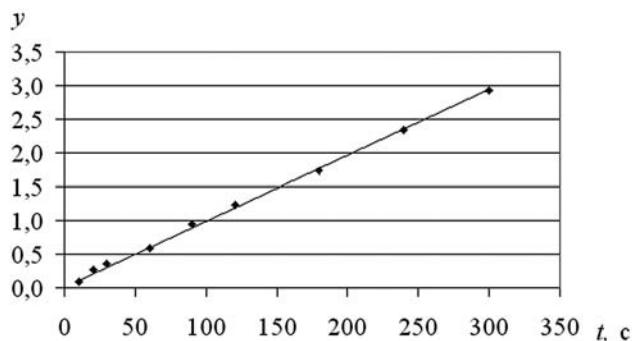
Из найденного значения углового коэффициента a линейной зависимости y от t получаем, что кинетическая константа $k_{01} = 0,0197$ c^{-1} . С учётом этого значения, а также того, что начальная концентрация азобисбутиронитрила $I_0 = 0,05$ М и $k = 1,328$, из (12) находим: $k_2 / k_3^{1/2} = 0,417$ (л/моль·с) $^{1/2}$.

Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии изучена кинетика радикальной полимеризации МГФ-9 в присутствии инициатора фрагментационного типа азобисбутиронитрила.

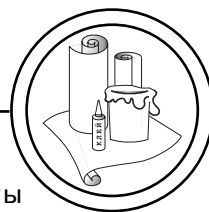
2. Показано, что образующийся при разложении инициатора азот не вступает в обратную реакцию с первичными радикалами.

3. Впервые для стационарных условий получено кинетическое уравнение, учитывающее экспоненциальную зависимость концентрации инициатора от



Линейная анаморфоза кинетической зависимости q от t :
 $r = 0,99952$; $a = 0,00984$ c^{-1}

ПОЛІГРАФІЧНІ МАТЕРІАЛИ



времени, и найдены константа скорости разложения азобисбутиронитрила k_{01} и величина

$k_2/k_3^{1/2}$ (k_2 и k_3 — константы скорости роста и обрыва цепи соответственно).

1. Климова Е. Д. Фотополимеризующиеся композиции для печатных и отделочных процессов / Под ред. В. А. Наумова. — М. : Изд-во МГУП, 2000.
2. Наумов В. А. Введение в кинетику фотоинициируемой радикальной полимеризации УФ-лаков и красок / Наумов В. А. — М. : МГУП, 2004.
3. Сретенцева Т. Е. Дисс...канд. техн. наук. — М. : МГАП, 1994.
4. Наумов В. А., Сретенцева Т. Е. // Изв. Вузов. Проблемы полиграфии и издат. дела. — 2007. — № 1. — С. 40.
5. Наумов В. А. Введение в кинетику процессов травления печатных пластин / Наумов В. А. — М. : Изд-во МГУП, 2000.
6. Чирков Ю. Г., Пшеничников А. Г. // Электрохимия. — 1985. — Т. 21. — С. 119.
7. Кабанов Б. Н. Электрохимия металлов и адсорбция / Кабанов Б. Н. — М. : Наука, 1966.
8. Вестерхайд Д., Уэстуотер Дж. В кн. : Вопросы физики кипения. — М. : Мир, 1964. — С. 354.
9. Хомская Е. А., Колосов А. С., Полищук В. В. // Электрохимия. — 1970. — Т. 6. — С. 256; 1981. — Т. 17. — С. 1064.
10. Хомская Е. А., Колосов А. С., Ольховников Ю. М., Эйдман В. Н. // Электрохимия. — 1971. — Т. 7. — С. 876.
11. Shibata S. // Electrochim. Acta. — 1978. — V. 23. — P. 619.

Надійшла до редакції 29.06.10