

УДК 541.64;544.4;544.526:542.952.6.

Галина ХОВАНЕЦЬ, Юрій МЕДВЕДЕВСЬКИХ, Ірина ЄВЧУК

**СТАЦІОНАРНА КІНЕТИКА ФОТОІНІЦІЙОВАНОЇ
КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ БІФУНКЦІЙНИХ (МЕТ)АКРИЛАТІВ ДО
ГЛИБОКИХ КОНВЕРСІЙ
І КІНЕТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ**

*Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060, Львів, Україна,
e-mail: hop_vfh@ukr.net*

Численні публікації з вивчення радикальної фотоініційованої (ко)полімеризації моно- і поліфункційних мономерів свідчать про актуальність дослідження кінетичних закономірностей кополімеризації мономерів акрилового та метакрилового ряду до глибоких конверсій з розробленням відповідних кінетичних моделей. Подано результати дослідження методом лазерної інтерферометрії кінетики стаціонарної фотоініційованої кополімеризації біфункційних (мет)акрилатів у системі 1,6-гександіолдіакрилат – триетиленглікольдіметакрилат (ГДДА – ТГМ–3) до глибоких конверсій залежно від складу композиції, концентрації фотоініціатора та інтенсивності УФ–опромінення. Одержаний масив експериментальних даних інтерпретовано відповідно до концепції мікрогетерогенності системи, що полімеризується. У конкретному варіанті цієї концепції, яка враховує наявність принаймні двох різних реакційних зон, в яких відбувається процес кополімеризації, запропонована загальна кінетична модель фотоініційованої кополімеризації біфункційних (мет)акрилатів до глибоких конверсій.

Ключові слова: біфункційні (мет)акрилати, фотоініційована кополімеризація, кінетична модель, кінетика до глибоких конверсій.

1. Вступ

Можливість широкого вибору складних ефірів акрилової та метакрилової кислот становить основу для одержання полімерних продуктів з різноманітним спектром фізичних властивостей (див., наприклад, огляд Ріддла [1]). Добре відомі властивості гомополімерів акрилових і метакрилових ефірів: оптична прозорість, блиск і довговічність, притаманні також кополімерам [2]. Шляхом підбору відповідних компонентів і регулювання їхнього співвідношення можна одержувати кополімери, які б задовольняли різні практичні вимоги. Сьогодні синтетичні кополімери виробляють у промисловому масштабі і використовують у різних галузях народного господарства. Все це зумовлює великий інтерес до вивчення кінетичних закономірностей.

мірностей кополімеризації, оскільки властивості та можливі галузі застосування кополімерів визначаються умовами їхнього синтезу.

Перед хімією і технологією полімерів стоїть проблема виготовлення виробів безпосередньо в процесі синтезу полімеру. Для одержання полімерних матеріалів, які застосовують в електронній промисловості, оптиці, медицині, а також у різних галузях економіки, останнім часом активно використовують полімеризацію під дією УФ-опромінення [3-7]. До властивостей полімерів щоразу ставлять все жорсткіші вимоги.

Тривимірною радикальна кополімеризація поліфункційних мономерів – важливий спосіб одержання полімерних сіток, які задовольняють вимоги сучасної техніки. Відомо, що природа сіткоутворюючого комономера суттєво впливає на структурно-фізичну еволюцію реакційного середовища і в кінцевому результаті – на властивості кополімерів. Кополімеризація таких комономерів дає змогу придати кополімеру додаткових властивостей, зберігаючи цінні характеристики, які властиві гомополімеру.

Проте експериментальні роботи з дослідження кінетики фотоініційованої кополімеризації поліфункційних (мет)акрилатів мають епізодичний характер і присвячені, здебільшого, практичному використанню та вивченню фізико-механічних властивостей отриманих продуктів, а теоретичних праць, які б повністю описували процес до глибоких конверсій, немає.

Наша мета – одержати статистично вагомий експериментальний матеріал з кінетики фотоініційованої кополімеризації біфункційних (мет)акрилатів до глибоких конверсій і побудувати кінетичну модель процесу на підставі одержаних експериментальних даних відповідно до концепції мікрогетерогенності системи, що полімеризується.

2. Експериментальні закономірності фотоініційованої кополімеризації ди(мет)акрилатів до глибоких конверсій

Ми вивчили кінетику фотоініційованої кополімеризації біфункційних (мет)акрилатів у системі 1,6-гександіолдіакрилат – триетиленглікольдиметакрилат (ГДДА – ТГМ-3) при мольних співвідношеннях компонентів ГДДА : ТГМ-3 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 і 1:4 в тонких шарах до глибоких конверсій залежно від концентрації фотоініціатора 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-ону (IRGACURE 651) (1 і 2 % мол.) та інтенсивності УФ-опромінення (7, 17 і 48 Вт/м²).

Попереднє очищення мономерів проводили за методикою [8] шляхом змішування мономерів з попередньо активованим порошком Al₂O₃ і подальшим його центрифугуванням. Очищення проводили, щоб зменшити вміст інгібіторів у мономерах. Відсутність інкубаційного періоду на одержаних кінетичних кривих свідчить, що цієї мети ми досягли.

Кінетику кополімеризації вивчали методом лазерної інтерферометрії (модифікований метод дилатометрії) [9] в тонких плівках, закритих для доступу кисню повітря покритим склом, яке незначно спотворює спектр УФ-опромінення лампи ДРТ-400 [10]. Відносну інтегральну конверсію Р оцінювали за відношенням біжучої контракції шару фотокомпозиції до граничної контракції (при $t \rightarrow \infty$). Результати експерименту подавали у вигляді інтегральних кінетичних кривих конверсія – час, як це показано на рис. 1.

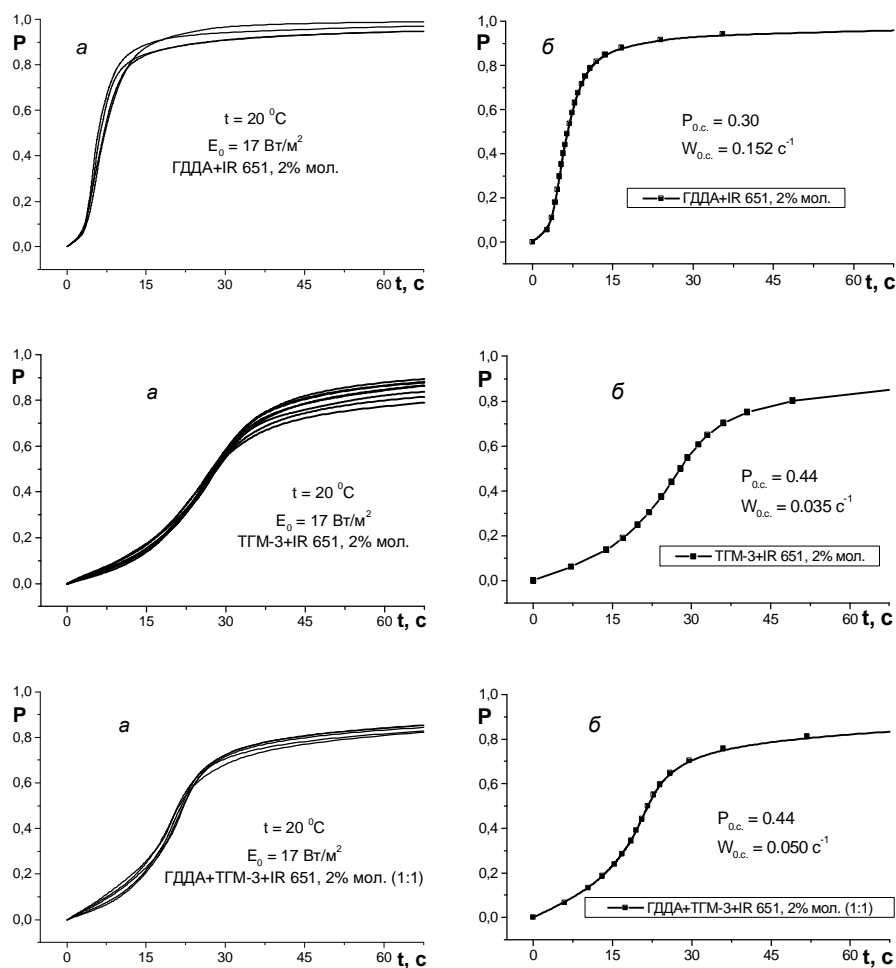


Рис. 1. Вихідні кінетичні криві (ко)полімеризації в системі ГДДА – ТГМ-3 (а) і результат їхнього усереднення (б).

Можна помітити флуктуатційну чутливість процесу кополімеризації ди(мет)-акрилатів, що відбивається на відтворюваності кінетичних кривих для однакових умов проведення процесу (див. рис. 1). Тому для кожної умови проведення (ко)полімеризації одержували декілька (частіше за все 7 – 12) кінетичних кривих, які потім усереднювали так, як це показано на деяких прикладах, зображених на рис. 1.

Частина результатів експериментального дослідження фотоініційованої (ко)полімеризації в системі ГДДА – ТГМ-3 залежно від її складу, концентрації фотоініціатора c_0 й інтенсивності УФ-опромінення E_0 показано на рис. 2 у формі усереднених кінетичних кривих.

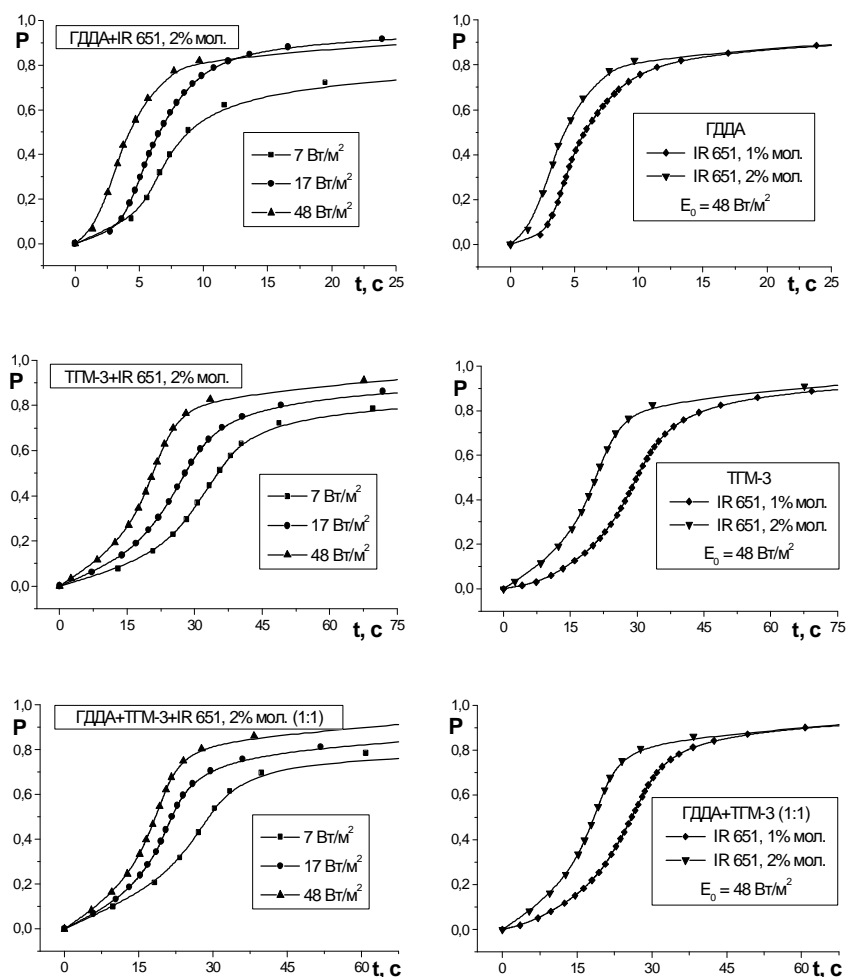


Рис. 2. Усреднені кінетичні криві фотоініційованої (ко)полімеризації ГДДА і ТГМ-3 при різних інтенсивностях УФ-опромінення та концентраціях фотоініціатора.

Зіставлення кінетичних кривих кополімеризації ди(мет)акрилатів ГДДА і ТГМ-3 для даних E_0 і c_0 залежно від складу системи, що (ко)полімеризується, показано на рис. 3 – 6.

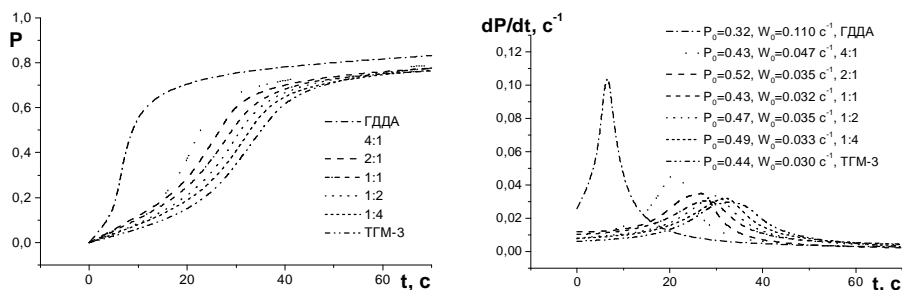


Рис. 3. Інтегральні кінетичні криві та їхні диференціальні анаморфози фотоініційованої кополімеризації системи ГДДА – ТГМ-3 залежно від її складу ($[IR\ 651] = 2.0\ \%$ мол., $T = 293\ K$, $E_0 = 7\ \text{Вт/м}^2$).

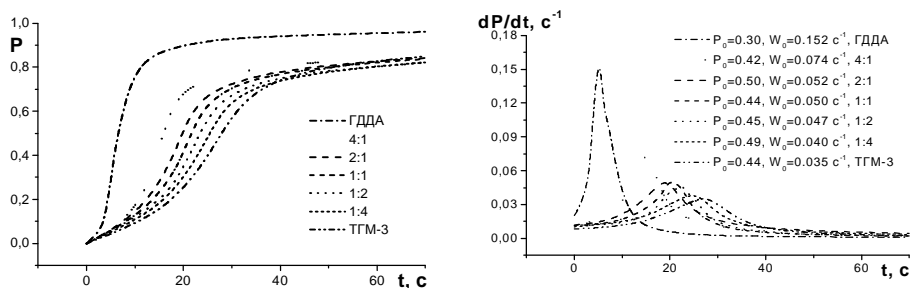


Рис. 4. Інтегральні кінетичні криві та їхні диференціальні анаморфози фотоініційованої кополімеризації системи ГДДА – ТГМ-3 залежно від її складу ($[IR\ 651] = 2.0\ \%$ мол., $T = 293\ K$, $E_0 = 17\ \text{Вт/м}^2$).

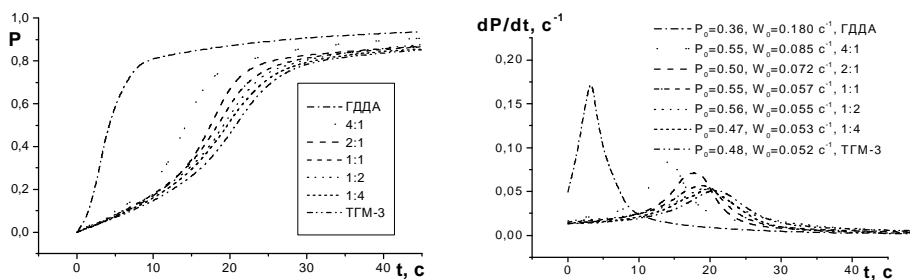


Рис. 5. Інтегральні кінетичні криві та їхні диференціальні анаморфози фотоініційованої кополімеризації системи ГДДА – ТГМ-3 залежно від її складу ($[IR\ 651] = 2.0\ \%$ мол., $T = 293\ K$, $E_0 = 48\ \text{Вт/м}^2$).

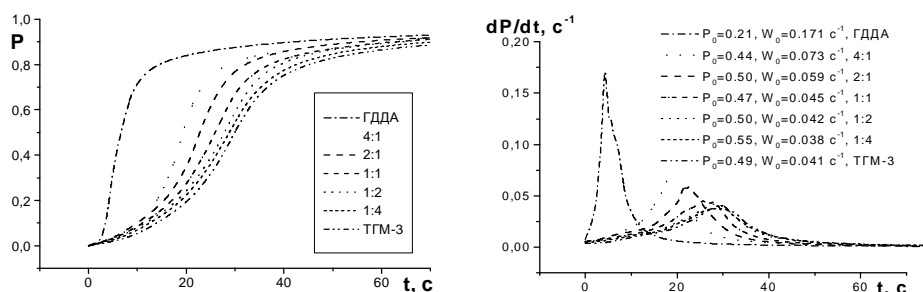


Рис. 6. Інтегральні кінетичні криві та їхні диференціальні анаморфози фотоініційованої кополімеризації системи ГДДА – ТГМ-3 залежно від її складу ($[IR\ 651] = 1.0\ \%$ мол., $T = 293\ K$, $E_0 = 48\ \text{Вт/м}^2$).

Інтегральні кінетичні криві процесу фотоініційованої кополімеризації 1,6-гександіолдіакрилату і триетиленглікольдиметакрилату, які показано на рис. 3 – 6 у формі залежності відносної конверсії P від часу t , незалежно від складу системи, що (ко)полімеризується, характеризуються типовим S-подібним виглядом і складаються всього із двох ділянок: автоприскорення та автогальмування.

Як видно з рис. 3 – 6, інтегральні експериментальні залежності конверсії від часу засвідчують, що при зміні відношення ГДДА : ТГМ-3 на користь диметакрилату ТГМ-3 кінетичні криві змінюються за типом від характерного для діакрилату ГДДА до характерного для диметакрилату ТГМ-3. Головна роль у зміні типу кінетичних кривих належить диметакрилату ТГМ-3: вже при співвідношенні ГДДА : ТГМ-3 = 2 : 1 кінетична крива кополімеризації практично повністю набуває ознак, характерних для полімеризації диметакрилату.

Особливістю кополімеризації в системі ГДДА : ТГМ-3 є також те, що у ній швидкість процесу сильніше залежить від повільнішого компонента, яким є ТГМ-3; з ростом частки ТГМ-3 у вихідній композиції різко збільшується конверсія P_0 , якій відповідає максимальна швидкість W_0 кополімеризації з одночасним зниженням W_0 . Це свідчить про зниження вкладу міжфазового процесу в сумарний, що може бути зумовлено двома причинами. Перша полягає в тому, що низька константа швидкості k_{pi} росту ланцюга гомополімеризації ТГМ-3 приводить і до низьких значень перехресних констант швидкості k_{pij} росту ланцюга при кополімеризації. Друга причина пояснюється різною структурою міжфазового шару на границі мономер–полімерного розчину з мікрозернами ТГМ-3 і ГДДА.

Наведені експериментальні кінетичні криві кополімеризації мають багато спільного з кінетичними кривими гомополімеризації, для яких одержали задовільно їх пояснюючі кінетичні моделі [11].

3. Кінетична модель фотоініційованої кополімеризації біфункційних (мет)акрилатів до глибоких конверсій

При (ко)полімеризації біфункційних мономерів тверда фаза, яка утворюється – це сітчастий полімер, розчинність якого в рідкій мономерній фазі незначна: $\leq 1\ \%$. Тому виділення мікрозерен сітчастого полімеру, тобто полімерної фази, почина-

ється за дуже низьких конверсій $\sim 1\%$. Утворюється нова реакційна зона – міжфазовий шар на границі рідка мономерна фаза (МФ) – тверда полімерна фаза (ПФ).

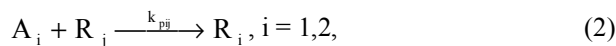
У сітчастому полімері розчинність мономера незначна, тому процесом полімеризації в полімерній фазі можна знехтувати. Отже, процес полімеризації поліфункційних мономерів реалізується в двох реакційних зонах: об'ємі рідкої мономерної фази (МФ), в якій практично немає розчиненого полімеру і міжфазовому шарі на границі МФ з твердою полімерною фазою (ПФ), в якій незначна розчинність мономера.

Приймаючи, що питомі швидкості ω_i витрати i -го мономера в кожній реакційній зоні різні, загальну швидкість витрати кожного мономера в розрахунку на весь об'єм системи можна записати у вигляді:

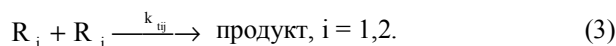
$$W_i = -\frac{d[A_s]}{dt} = \omega_{vi}(1 - \varphi_s) + \omega_{vsi} F_{vs}(1 - \varphi_s)\varphi_s. \quad (1)$$

Тут ω_{vi} і ω_{vsi} – питомі парціальні швидкості кополімеризації i -го мономера в об'ємах МФ і ПФ, відповідно; φ_s – біжуча об'ємна частка мікрозерен ПФ; F_{vs} – коефіцієнт, який враховує фрактальні властивості поверхні мікрозерен. В об'ємі рідкої мономерної фази кополімеризація відбувається за класичною кінетичною схемою з квадратичним обриванням ланцюга:

ріст ланцюга



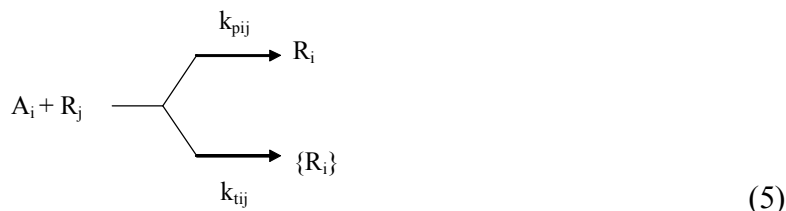
обривання ланцюга



Тому питомі швидкості ω_{vi} кополімеризації за i -м мономером у МФ описують відомим рівнянням Майо–Уоллінга

$$\omega_{vi} = \frac{(k_{pii}k_{pij}[A_{vi}]^2 + k_{pij}k_{pji}[A_{vi}][A_{vj}])v_{in}^{1/2}}{\{k_{tii}(k_{pij}[A_{vi}])^2 + 2k_{tij}k_{pij}k_{pji}[A_{vi}][A_{vj}] + k_{tij}(k_{pji}[A_{vj}])^2\}^{1/2}}, \quad (4)$$

де k_{pii} , k_{tii} – константи швидкості росту й обривання полімерного ланцюга, відповідно; $[A_{vi}]$ – концентрація i -го мономера в МФ; v_{in} – швидкість ініціювання. Тверда полімерна фаза на границі з рідкою мономерною фазою утворює жорстку структуру міжфазового шару. Тому в міжфазовому шарі на границі МФ і ПФ сегментальна і трансляційна рухомість макрорадикалів різко зменшується, збільшуючи роль дифузійного гальмування квадратичного обривання ланцюга. Водночас збільшується ймовірність захоплення або самозахоронення зростаючого макрорадикала в полімерній матриці. Відповідно до вже відомих уявлень [11-14] приймаємо, що в міжфазовому шарі обривання ланцюга лінійне і виявляє себе як акт росту макрорадикала, який веде до пастки, що відображено кінетичною схемою



Згідно з цією схемою питому швидкість ω_{vsi} кополімеризації за i -м мономером в об'ємі реакційної зони міжфазового шару можна описати рівнянням [15, 16]

$$\omega_{vsi} = \frac{(k_{pii}k_{pij}[A_{vsi}]^2 + k_{pij}k_{pji}[A_{vsi}][A_{vsj}])v_{in}}{k_{tii}k_{pij}[A_{vsi}]^2 + (k_{tij}k_{pij} + k_{tji}k_{pji})[A_{vsi}][A_{vsj}] + k_{tji}k_{pji}[A_{vsj}]^2}. \quad (6)$$

Приймаємо, що концентрації мономерів у міжфазовому шарі дорівнюють їхнім концентраціям в об'ємі мономерної фази, тобто $[A_{vsi}] = [A_{vi}]$ та $[A_{vsj}] = [A_{vj}]$.

Щоб описати кінетику кополімеризації за рівнянням (1) з врахуванням виразів (4) і (6) для питомих швидкостей, треба також ввести швидкість $d\phi_s / dt$ виділення твердої полімерної фази. Вираз для $d\phi_s / dt$ можна одержати з рівнянь балансу з врахуванням, що концентрації мономерів у ПФ близькі до нуля $[A_{si}] \approx 0$, $[A_{sj}] \approx 0$

$$\frac{d\phi_s}{dt} = \frac{W_i + W_j}{[A_{vi}] + [A_{vj}]} \quad (7)$$

Загалом рівняння (1), (4), (6) і (7) повністю описують кінетику кополімеризації двох біфункційних мономерів до глибоких конверсій у моделі двох реакційних зон.

4. Висновки

Експериментальні кінетичні криві фотоініційованої кополімеризації біфункційних мономерів до глибоких конверсій, крім особливостей, мають багато спільного з кінетичними кривими гомополімеризації, тому їхнє моделювання проведено в рамках концепції різних реакційних зон, однак з врахуванням виведення кінетичного рівняння кополімеризації при лінійному обриванні ланцюга.

Кінетичні криві кополімеризації в системі бі-біфункційні мономери зі зміною складу системи зберігають свою форму, властиву гомополімеризації чистих компонентів, і складаються тільки з двох ділянок – стадій автоприскорення і автогальмування.

У системі ГДДА – ТГМ-3 на швидкість кополімеризації виявляють сильніший вплив, зменшуючи її, добавки повільного компонента, яким є ТГМ-3, що свідчить про те, що зменшення швидкості кополімеризації відбувається внаслідок малого значення власної константи швидкості росту ланцюга k_{pii} і менших значень перехресних констант росту k_{pij} порівняно з константою росту швидкого компонента.

Наведені особливості кополімеризації біфункційних мономерів знайшли своє кількісне вираження в кінетичній моделі фотоініційованої кополімеризації біфункційних (мет)акрилатів до глибоких конверсій, яку запропоновано в цій праці.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Riddle E.H.* Monomeric Acrylic Esters. – New York: Reinhold, 1954.
2. The Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties and Applications / [ed. by Salamone J.C.]. – New York: CRC Press, Inc. Boca Raton, 1996. – Vol. 7. – P. 5532-5544.
3. *Семенюк І.В.* Розробка технології одержання акрилатних мономерів для виготовлення оптичних дисків: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.04. Держ. ун-тет. "Львівська політехніка". – Львів, 1995. – С. 17.
4. *Лачинов М.Б., Гулиашвили Т.Т., Чхеидзе Н.Р., Лекишвили Н.Г.* Кинетические закономерности радикальной полимеризации мономеров фторалкилметакрилатного ряда в массе // Высокомолек. соед. – Сер. А. – 1998. – Т. 40, № 2. – С. 215-220.
5. *Lovell L.G., Newman S.M., Bowman C.N.* The Effects of Light Intensity, Temperature, and Comonomer Composition on the Polymerization Behavior of Dimethacrylate Dental Resins // J. Dent. Res. – 1999. – Vol. 78, № 8. – P. 1469-1476.
6. *Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М.* Акриловые олигомеры и материалы на их основе. – М.: Химия, 1983.
7. *Шибанов В.В., Костенко Т.А.* Фотополимеризующиеся материалы для изготовления флексографских печатных форм. – М.: Книга, 1991.
8. *Загладько О.А.* Кінетична модель тривимірної радикальної полімеризації в блоці: дис. ... канд. хім. наук: 02.00.06. – Львів, 1998.
9. *Грищенко В.К., Маслюк А.Ф., Гудзера С.С.* Жидкие фотополимеризующиеся композиции. – К.: Наук. думка, 1985.
10. *Lecamp L., Lebaudy P., Youssef B., Bunel C.* Influence of UV radiation wavelength on conversion and temperature distribution profiles within dimethacrylate thick material during photopolymerization // Polymer. – 2001. – Vol. 42, № 21. – P. 8541-8547.
11. *Medvedevskikh Yu.G., Kutsya A.R., Bazylyak L.I., Turovsky A.A., Zaikov G.E.* Stationary and nonstationary kinetics of the photoinitiated polymerization. – Utrecht, Boston: Brill Academic Publishers. – 2004.
12. *Дьячков А.И., Ефимов А.Л., Ефимов Л.И.* О механизме обрыва цепей при радикальной полимеризации метилметакрилата при глубоких конверсиях // Высокомолек. соед. – Сер. А. – 1983. – Т. 25, № 10. – С. 2176-2181.
13. *Kurdikar D.L., Pepas N.A.* A kinetic study of diacrylate photopolymerization // Polymer. – 1994. – Vol. 35, № 5. – P. 1004-1011.
14. *Брун Е.Б., Иванов В.А., Каминский В.А.* Кинетика постполимеризации при глубоких степенях превращения // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 291, № 3. – С. 618-622.
15. *Medvedevskikh Yu.G., Khovanets' G.I., Yevchuk I.Yu., Zaikov G.E.* Regularities of photoinitiated copolymerization of (meth)acrylates till high conversions. Kinetic model of the process at linear chain termination // Polymer Research Journal. – 2008. – Vol. 1. – Iss. 3. – P. 213-223.
16. *Medvedevskikh Yu., Khovanets' G., Yevchuk I.* Kinetic model of photoinitiated copolymerization of monofunctional monomers till high conversions // Chemistry & Chemical Technology. – 2009. – Vol. 3, № 1. – P. 1-6.

SUMMARY

Galyna KHOVANETS', Yuriy MEDVEDEVSKIKH, Iryna YEVCHUK

STATIONARY KINETICS OF PHOTOINITIATED COPOLYMERIZATION OF BIFUNCTIONAL (METH)ACRYLATES TILL HIGH CONVERSIONS AND KINETIC MODEL OF THE PROCESS

*Department of Physico-Chemistry of Combustible Minerals L. M. Lytvynenko
Institute of Physico-organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine,
Naukova Str. 3a, 79060 L'viv, Ukraine, e-mail: hov_vfh@ukr.net*

The possibility of the wide choice of esters of acrylic and methacrylic acids makes the basis for obtaining of polymers with different properties. The well-known properties of acrylic and methacrylic esters such as optical transparency, glitter and durability are peculiar to copolymers as well. By selecting proper components and their ratio control copolymers for different applications may be obtained. Nowadays synthetic copolymers are produced in commercial scope. They find a wide use in different branches of national economy. Therefore the investigations of kinetic regularities of copolymerization of acrylic and methacrylic monomers are of a great importance.

Numerous publications on radical photoinitiated copolymerization of mono- and polyfunctional (meth)acrylic monomers evidence it. However, the experimental studies on kinetics of photoinitiated copolymerization of polyfunctional (meth)acrylates are episodic. They are devoted mainly to investigations of physico-chemical properties of the obtained products and their practical applications, while theoretical studies describing the process till high conversions are absent.

The goal of our investigation was to obtain statistically significant experimental material on kinetics of photoinitiated copolymerization of bifunctional (meth)acrylates till high conversions with the development of the kinetic model of the process accordingly with the conception of microheterogeneity of polymerizing system. In terms of this conception the process of polymerization is considered to take place in three reaction zones: monomer - polymer phase, polymer - monomer phase and in the interphase layer. At (co)polymerization of bifunctional monomers appearing solid phase is network polymer. Its solubility in liquid monomer phase is insignificant ($\leq 1\%$), therefore the process of polymerization in polymer phase may be neglected. Hence, we accept that the process of (co)polymerization of polyfunctional monomers is realized in two reaction zones: in the volume of liquid monomer phase and in the interphase layer between monomer and polymer phases.

Kinetics of stationary photoinitiated copolymerization of bifunctional (meth)acrylates in the system 1,6-hexanediol diacrylate - triethyleneglycol dimethacrylate (HDDA - TGM-3) till high conversions was investigated at molar ratio of components HDDA:TGM-3 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 and 1:4 in thin layers depending on photoinitiator concentration (1 and 2 % mol) and UV irradiation intensity (7, 17 and 48 W/m²) by laser interferometry. As photoinitiator 2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethane-1-on (IRGACURE 651) was used. Monomers were previously purified to remove inhibitor. The relative integral conversion P was evaluated as the ratio of the current contraction of photocomposition layer to the limit contraction (at $t \rightarrow \infty$). The results of experiments are presented in the form of integral kinetic curves conversion vs time.

The experimental kinetic curves of photoinitiated copolymerization of bifunctional monomers till high conversions are similar to those of homopolymerization. They have some peculiarities as well. The kinetic curves of copolymerization of the system bi-bifunctional monomers and the kinetic curve of monomers homopolymerization have similar form. They consist of two parts reflecting two stages of the process - autoacceleration and autodeceleration.

In the system HDDA-TGM-3 the addition of slower component (TGM-3) has more significant influence upon copolymerization rate decreasing it. Hence, the decreasing of the copolymerization rate takes place due to both the small value of constant of the chain propagation rate and smaller (in comparison with the constant of the chain propagation rate of the fast component) values of constants of crosslinking chain propagation rate.

The obtained experimental data have been interpreted in terms of the microheterogeneity conception of copolymerizing system. In specific case of this conception which takes into account availability of at least two different reaction zones, where copolymerization process occurs, the general kinetic model of photoinitiated copolymerization of bifunctional (meth)acrylates has been proposed.

Key words: bifunctional (meth)acrylates, photoinitiated copolymerization, kinetic model, kinetics till high conversions.

РЕЗЮМЕ**Галина ХОВАНЕЦЬ, Юрий МЕДВЕДЕВСЬКИХ, Ирина ЄВЧУК****СТАЦИОНАРНАЯ КИНЕТИКА ФОТОИНИЦИИРОВАННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ (МЕТ)АКРИЛАТОВ ДО ГЛУБОКИХ КОНВЕРСИЙ И
КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА**

*Отделение физико-химии горючих ископаемых
Института физико-органической химии и углехимии им. Л. Н. Литвиненко НАН Украины,
ул. Научная, 3а, 79060 Львов, Украина, e-mail: hov_yfh@ukr.net*

Многочисленные публикации по изучению радикальной фотоинициированной (со) полимеризации моно- и полифункциональных мономеров свидетельствуют о актуальности исследования кинетических закономерностей сополимеризации мономеров акрилового и метакрилового ряда до глубоких конверсий с разработкой соответствующих кинетических моделей. Представлены результаты исследования методом лазерной интерферометрии кинетики стационарной фотоинициированной сополимеризации бифункциональных (мет)акрилатов в системе 1,6-гександиолдиакрилат – триэтиленгликольдиметакрилат (ГДДА – ТГМ-3) до глубоких конверсий в зависимости от состава композиций, концентрации фотоинициатора и интенсивности УФ-излучения. Полученный массив экспериментальных данных интерпретирован в соответствии с концепцией микрогетерогенности полимеризирующейся системы. В конкретном варианте этой концепции, которая учитывает наличие по крайней мере двух различных реакционных зон, в которых происходит процесс сополимеризации, предложена общая кинетическая модель фотоинициированной сополимеризации бифункциональных (мет)акрилатов до глубоких конверсий.

Ключевые слова: бифункциональные (мет)акрилаты, фотоинициированная сополимеризация, кинетическая модель, кинетика до глубоких конверсий.

Надійшла 25.03.2010.
Після доопрацювання 28.03.2010.
Прийнята до друку 09.04.2010.