

УДК 66.095.265

## ПРЕИМУЩЕСТВА МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ ФОТОКАЛОРИМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ\*

Д. А. ДРОЗДОВА<sup>1</sup>, Н. Р. ПРОКОПЧУК<sup>1+</sup>, МАРК Ж. М. АБАДИ<sup>2</sup><sup>1</sup> Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, 220630 г. Минск, Беларусь.<sup>2</sup> Университет Монпелье II, лаборатория LEMP/MAO, 34095 Montpellier Cedex 5, France.

*На основании анализа процесса фотополимеризации акриламида показаны преимущества метода фото-ДСК по сравнению с ЯМР-спектроскопией в исследованиях фотохимических процессов. Описаны возможности метода при получении информации о процессах, происходящих в композициях под действием УФ-света. Показана возможность изучения кинетики процесса УФ-отверждения модифицированной акриловыми мономерами полиэфирной смолы и нахождения основных кинетических параметров процесса фотоотверждения (константы скорости, энергии активации, периода индукции).*

### Введение

Возросший за последние десятилетия научный интерес к фотохимическим процессам объясняется рядом неоспоримых преимуществ последних по сравнению с тепловыми процессами. Фоточувствительные полимерные материалы, такие как УФ-отверждающиеся покрытия, адгезивы, лаки, фоторезисты – широко используются в различных отраслях промышленности [1]. Высокий уровень индустриальной активности в этой области требует глубокого изучения основ процесса полимеризации (ПМ), в том числе и фотоиницированной.

Особенностью фотохимических процессов является их высокая селективность и скорость, что ведет к необходимости использования ультрабыстрых методов анализа. Эти методы можно классифицировать по двум категориям: точечные и непрерывные методы. Если время ответа аппарата  $> 3$  с, то метод является точечным, например, ЯМР-, фотоакустическая, ИК-спектроскопия, гравиметрия, сенсорометрия и dilatометрия. Эти методы изучения кинетики ПМ не могут в полной мере обеспечить непрерывность измерения конверсии мономера или быть примененными к тонкопленочным системам. Если же время выдачи результата  $< 1$  с, то измерения считаются непрерывными и позволяют отслеживать в реальном времени процесс фотополимеризации. К таковым методам относятся радиометрия, интерферометрия и дифференциальная сканирующая фотокало-

риметрия (фото-ДСК), являющаяся, по сути, производной метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), переоборудованного для исследования фотохимических процессов.

Впервые метод фото-ДСК был применен 60 лет назад Магж и Даниэльсом [2] для определения энтальпии и квантового выхода реакции галогенирования винилцианомата. Впоследствии калориметрия была преобразована в незаменимое оружие для исследования фоточувствительных веществ. Первые аппараты были снабжены источниками излучения (в основном, ртутные газовые лампы), включенными в дифференциальный калориметр. В 70-х гг. фотокалориметрия заняла важное место благодаря повышенному интересу к фотополимерам. Здесь можно отметить работы Райта и сотрудников [3], использовавших фото-ДСК для изучения эффекта ингибирования кислородом реакции полимеризации мультиакрилатов, а также работы Мура [4], в которых были определены значения энтальпий полимеризации акрилатов и посчитаны энергии активации. Кривелло [5] применил фотокалориметрию для изучения катионной фотополимеризации эпоксидов, инициированной ониевыми солями. Позднее Абади и Апелът [6, 7] применили фото-ДСК для изучения фотополимеризации резистивных покрытий и реактивности различных пломбирочных зубопробных материалов.

Благодаря высокой скорости и возможности регистрации изменения параметров процесса во

+ Автор, с которым следует вести переписку.

\* Настоящие исследования были осуществлены в сотрудничестве с лабораторией перспективных полимерных материалов LEMP/MAO (Монпелье, Франция) в рамках договора о взаимном сотрудничестве между БГТУ и университетом Монпелье II

времени, фото-ДСК в настоящее время остается одной из ведущих методик исследования кинетики фотохимических процессов. Основными преимуществами метода являются высокая скорость в получении и обработке данных (время выдачи ответа равно 200 мс), возможность доступно и точно осуществлять температурный контроль фотохимического процесса, непосредственно измерять скорость реакции, быстро определять ее основные кинетические параметры, а также изучать формирующуюся при любых степенях конверсии полимерную сетку. Метод позволяет легко переходить от модельных систем к реальным полимерным системам, используемым в технологии. Совокупность всех вышеперечисленных показателей объясняет тот факт, что дифференциальная сканирующая фотокалориметрия остается в настоящее время одной из ведущих методик в исследовании фотохимических процессов.

Анализ литературы [8–10] свидетельствует, что данный метод весьма широко используется зарубежными учеными для проведения фундаментальных исследований в области фотохимии. Однако упоминания о применении метода во Франции и исследовательских центрах СНГ не были найдены, несмотря на оснащенность ряда исследовательских лабораторий аппаратами ДСК.

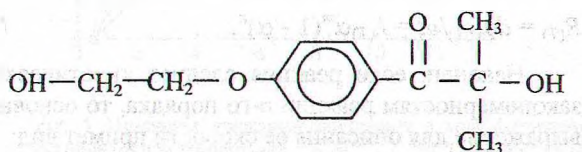
#### Цель работы

Провести сопоставительный анализ методов фото-ДСК и ЯМР-спектроскопии применительно к изучению кинетики процесса фотоиницированной полимеризации виниловых соединений.

#### Объекты исследования

В качестве универсального объекта исследования нами был выбран акриламид – простейший представитель класса виниловых соединений, обладающий повышенной реакционной способностью в реакциях полимеризации. Выбор именно этого соединения обусловлен тем, что и полимер и мономер водорастворимы, это являлось необходимым условием для анализа кинетики процесса методом ЯМР. Кроме того, метод ЯМР имеет ряд ограничений, одно из которых связано с обязательным использованием дейтерированных растворителей, а это, как известно, дорого и порой невыполнимо. В нашем случае использовалась дейтерированная вода  $D_2O$ , в то время как при анализе на фото-ДСК использовали дистиллированную воду.

В качестве инициатора выбрали водорастворимый инициатор радикального типа IRGACUR 2959. 4-(2-гидроксизетокси)фенил-(2-гидрокси-2-метилпропил)кетон



#### Методики исследований

**Фото-ДСК.** Фотокалориметрические исследования проводились на установке PDSC фирмы DuPont модель 930, оснащенной газовой ртутной лампой высокого давления мощностью 200 Вт и совмещенной с ячейкой дифференциального калориметра DuPont DSC 912. Оптическая система освещения (рис. 1), состоящая из зеркал и линз, позволяет устанавливать монохроматические фильтры (250, 360, 400 и 440 нм), а также выбирать рабочую длину волны. Однако свет, проходящий через оптическую систему, теряет часть своей интенсивности, поэтому по достижении калориметрической ячейки максимально измеряемая плотность светового потока достигает порядка 6 мВт/см<sup>2</sup>.

Перед началом испытаний аппарат откалибровывался с помощью эталона, в качестве которого использовался металлический индий. Установка была полностью информатизирована и позволяла одновременно исследовать и анализировать два образца в идентичных экспериментальных условиях (рис. 2).

Перед началом каждого эксперимента проверялось равенство световой интенсивности, получаемой исследуемым образцом и эталоном. Калибровка осуществлялась на основе радиометрических измерений с помощью радиометра International Light модели IL 1350. Чтобы провести измерения зонд радиометра попеременно помещался ровно по центру измерительной ячейки и ячейки эталонного образца. Разница между энергиями, получаемыми ячейками, не должна было превышать 5%.

Термический режим, определяющий условия облучения, вводился программно в компьютер, соединенный с фотокалориметром. В наших исследованиях применялась следующая термическая программа облучения: достижение заданной температуры; начало регистрации данных; выдержка системы в изотермическом режиме в течение минуты; открытие заслонки; изотермическое облу-



Рис. 1. Общий вид измерительной ячейки

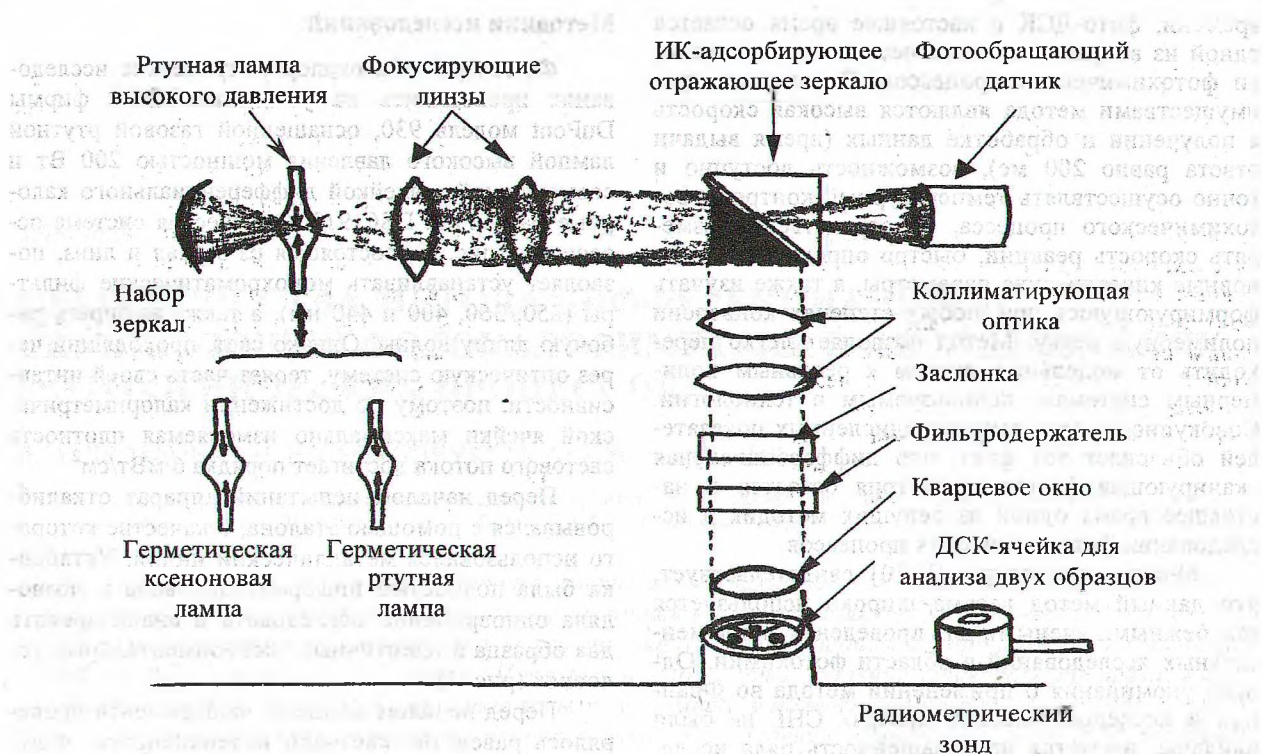


Рис. 2. Принципиальная схема фото-ДСК PDSC 930

чение в течение «*л*» минут; закрытие заслонки; выдержка системы в изотермическом режиме в течение минуты; окончание регистрации данных.

Как правило, полимеризация является экзотермическим процессом [11], что соответствует уменьшению энтальпии. Изменение энтальпии равно теплоте полимеризации, значение которой можно получить непосредственно на калориметре. Теплота полимеризации приблизительно соответствует теплоте реакции роста цепи. Следовательно, измеряя выделившееся во время полимеризации тепло, мы можем оценить количество мономера, перешедшего в полимер.

На термограмме фото-ДСК энтальпия процесса соответствует общей площади экзотермической кривой. Если для одной реакционной группировки известна теоретическая энтальпия, соответствующая теоретическому количеству теплоты, выделившейся в ходе фотополимеризации и соответствующая полному превращению мономера в полимер, то общая конверсия может быть определена как отношение выделившейся во времени *t* теплоты  $\Delta H_t$  к теоретической энтальпии  $\Delta H_T$ :

$$\alpha = \Delta H_t / \Delta H_T.$$

Значения теоретической энтальпии для акрилатных группировок определены ранее и опубликованы в работах [12, 13]. Эти значения могут изменяться в зависимости от природы различных заместителей, связанных с группировками, а также в зависимости от условий эксперимента. Значения теоретической энтальпии вводились в ком-

пьютер при обработке результатов с целью получения кинетических параметров процесса и последующего расчета энергии активации.

Для заданной температуры можно определить также следующие параметры:

- энтальпия реакции  $\Delta H$ , Дж/с;
- пик максимума энергии, с;
- степень конверсии мономера до пика максимума, %;
- индукционный период реакции, рассчитанный для 1% прореагировавшего мономера, с;
- коэффициент скорости фотохимической реакции,  $\text{с}^{-1}$ .

Общий вид термограммы представлен на рис. 3.

Основным кинетическим выражением, применяемым для описания фотохимических процессов, является уравнение Шестака и Бергрена [14]:

$$R_{(T)} = d\alpha_{(t,T)}/dt = k_{(T)} \alpha^m (1 - \alpha)^n (-\ln[1 - \alpha])^p, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – степень конверсии;  $k$  – константа скорости;  $m$ ,  $n$ ,  $p$  – порядок реакций соответственно:  $m$  – инициирования,  $n$  – роста цепи,  $p$  – обрыва цепи.

Если рассматривать только начальный период процесса, то реакцией обрыва можно пренебречь, т. е. принять  $p = 0$ . В этом случае мы имеем дело с автокаталитической системой, скорость которой описывается уравнением:

$$R_{(T)} = d\alpha_{(t,T)}/dt = k_{(T)} \alpha^m (1 - \alpha)^n. \quad (2)$$

Наконец, если реакция следует кинетическим закономерностям реакции  $n$ -го порядка, то основное выражение для описания ее скорости примет вид:

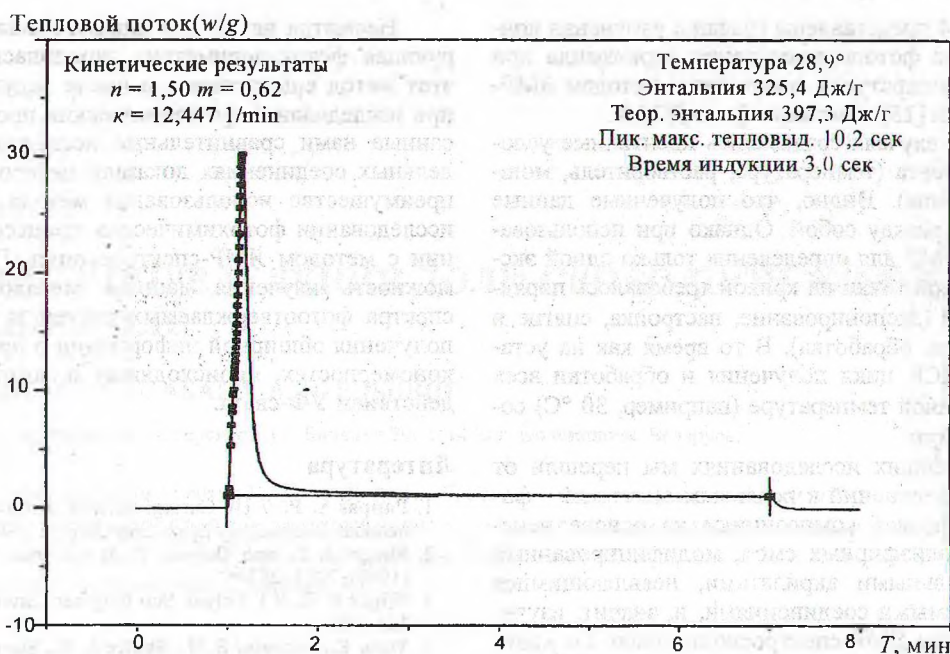


Рис.3. Вид термограммы для процесса фотополимеризации акриламида в присутствии 3% фотoinициатора

$$R_{(T)} = d\alpha_{(t,T)}/dt = k_{(T)}(1 - \alpha)^n \quad (3)$$

Для всех трех случаев (1) – (3) справедливо выражение:

$$k_{(T)} = A \exp^{-E/RT}, \quad (4)$$

где  $k_{(T)}$  – константа скорости;  $A$  – предэкспоненциальный фактор;  $E$  – энергия активации;  $R$  – газовая постоянная (8,31 Дж/моль К);  $T$  – температура.

Исследуемые образцы помещались в алюминиевые капсулы диаметром 6 и высотой 1 мм. Масса образцов составляла 1,5±2,5 мг. В случае использования высоколетучих растворителей применяют тонкие полиэтилентерефталатные пленки, наносимые поверх анализируемых образцов. Интенсивность облучения образцов составляла 4,0÷4,4 мВт/см<sup>2</sup>.

**ЯМР-спектроскопия.** В настоящей работе исследования проводились на спектрометре ЯМР высо-

кого разрешения BS-567A Tesla, используемого для записи протонных, углеродных спектров, а также эффектов химической поляризации ядер (ХПЯ).

В качестве источника УФ-излучения применялась разрядная лампа сверхвысокого давления типа ДРШ 500М. Для исследований на спектрометре пользовались стандартными кварцевыми ампулами диаметром 5 мм для записи протонных спектров.

Исследуемые растворы помещали в две кварцевые ампулы (5 мм) и подвергали воздействию УФ-облучения на расстоянии 30 см от источника излучения. Время экспозиции составляло 2 мин, после которых регистрировался спектр. Процент конверсии акриламида рассчитывался по усредненным интегральным интенсивностям линий поглощения мономера и полимера.

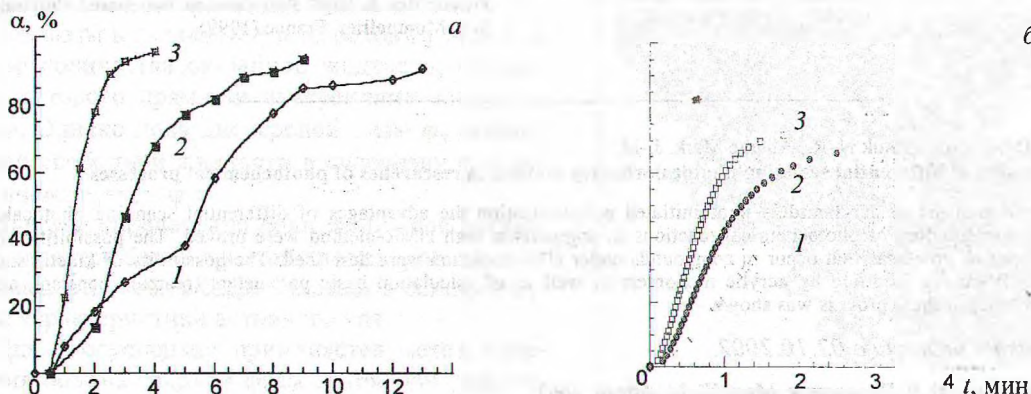


Рис. 4. Изменение конверсии акриламида в ходе фотополимеризации в зависимости от температуры, полученное методом ЯМР-спектроскопии (а) при температуре: 1 – 20 °С, 2 – 40 °С, 3 – 50 °С и методом фото-ДСК (б) при температуре: 1 – 50 °С, 2 – 40 °С, 3 – 25 °С

## Результаты исследований

На рис. 4 представлены графики изменения конверсии в ходе фотополимеризации акриламида при различных температурах, полученные методом ЯМР-спектроскопии [15] и методом фото-ДСФК.

В обоих случаях создавались идентичные условия эксперимента (температура, растворитель, мощность излучения). Видно, что полученные данные коррелируют между собой. Однако при использовании метода ЯМР для определения только одной экспериментальной точки на кривой требовалось порядка 30÷40 мин (экспонирование, настройка, снятие и запись спектра, обработка). В то время как на установке фото-ДСК цикл получения и обработки всех точек при данной температуре (например, 30 °С) составлял ≤ 15 мин.

В дальнейших исследованиях мы перешли от модельных соединений к реальным системам – фотоотверждающимся композициям на основе ненасыщенных полиэфирных смол, модифицированных бифункциональными акрилатами, не являющимися водорастворимыми соединениями, и, значит, изучение их методом ЯМР-спектроскопии было бы крайне затруднено из-за необходимости подбора нужного растворителя. Поэтому основной методикой в исследовании кинетических закономерностей процессов отверждения был выбран именно метод фото-ДСК, т. к. он позволял проводить исследования в различных органических растворителях, применяемых на практике.

В качестве модифицирующих компонентов использовались бифункциональные акрилаты и метакрилаты: 1,6-гександиолдиакрилат, трипропиленгликольдиакрилат, триэтиленгликольдиметакрилат, этиленгликольдиметакрилат. Метод дифференциальной сканирующей фотокалориметрии позволил изучить кинетику сшивки модифицированной полиэфирной смолы под действием УФ-света с добавлением указанных модификаторов, найти основные кинетические параметры процесса фотоотверждения (константа скорости, энергия активации), выбрать наиболее активные с точки зрения достижения высоких скоростей реакции модификаторы, а также найти их оптимальное содержание в композиции.

## Выводы

Несмотря на то, что дифференциальная сканирующая фотокалориметрия зародилась в 60-х гг., этот метод еще остается в числе ведущих методик при исследовании фотохимических процессов. Описанные нами сравнительные исследования на модельных соединениях доказали целесообразность и преимущество использования метода фото-ДСК в исследовании фотохимических процессов в сравнении с методом ЯМР-спектроскопии. Показана возможность изучения данным методом широкого спектра фотоотверждаемых систем и возможность получения обширной информации о процессах и закономерностях, происходящих в композициях под действием УФ-света.

## Литература

1. Pappas S. P. // *Uv Curing: Science and Technology*. Connecticut: Technology Marketing Corp., 1 (1985), 29–35
2. Magge J. L. and Daniels F. J. // *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940), 2825–2834
3. Wight F. R. // *J. Polym. Sci. Polymer Letter Ed.*, 16 (1978), 121–128
4. Moor E., Schoeter S. H., Shultz A. R., Stang L. D. // *Amer. Chem. Soc., Symp. Series*, 25 (1976), 90–109
5. Crivello J. V. *Photoinitiated Cationic Polymerization // UV Curing: Science and Technology*. USA: Technology Marketing Co., 1 (1980), 23
6. Appelt B. K., Abadie M. J. M. // *Polymer Eng. Sci.*, 25 (1985), 931–934
7. Appelt B. K., Abadie M. J. M. // *Polymer Eng. Sci.*, 27 (1987), 25–28
8. Wang D., Carrera L., Abadie M. J. M. *Photopolymerization of glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate investigation photocalorimetry and FT-IR // Eur. Polym. J.*, 29 (1993), № 10, 1379–1386
9. Loisel B., Abadie M. J. M. // *Polyimides and other High-Temperature Polymer* (1991), 471–492
10. Andrejewska E., Linden L. A., Rabek J. F. *Modelling the kinetics of photoinitiated polymerization of di(meth)acrylates // Polymer International.*, 42 (1997), № 2, 179–187
11. Sigwalt P. // *Chimie macromoleculaire*. Hermann., 1 (1979), 123–128
12. Moore J. E. // *UV Curing: Science and Technology / Ed. by Pappas S. P.* USA: Technology marketing Co., 1 (1980), 154–160
13. Hoyle C. E. // *Radiation Curing Science and Technology / Ed. by Pappas S. P.* London: Plenum Press New York And (1992)
14. Sestak J., Berggren G. // *Thermochim. Acta.*, 14 (1971), 59–65
15. Drozdova D. A., Skakovsky E. D., Murashko V. D., Abadie Mark J.-M. // *NMR-spectroscopy application to investigation of acrylamide // 5<sup>th</sup> European technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers*. May 3–5, Montpellier, France (1999)

Drozdova D. A., Prokopchuk N. R., Abadie Mark. J.-M.

**The advantages of differential scanning photocalorimetry method in researches of photochemical processes.**

According to analysis of acrylamide's photoinitiated polymerization the advantages of differential scanning photocalorimetry method (DSP) in investigation of photochemical reactions in comparison with NMR-method were proved. The possibilities of DSP-method in researches of processes that occur in compounds under UV-irradiation were described. The possibility of kinetic studies for polyester resin's UV-curing modified by acrylic monomers as well as of calculation basic parameters (reaction constant, activation energy, induction time) of these process was shown.

Поступила в редакцию 02.10.2002.

© Д. А. Дроздова, Н. Р. Прокопчук, Марк Ж. М. Абади, 2003.