

EWA ANDRZEJEWSKA

Politechnika Poznańska

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

Pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań

Fotoinicjowana polimeryzacja monomerów wielofunkcyjnych

PHOTOINITIATED POLYMERIZATION OF MULTIFUNCTIONAL MONOMERS

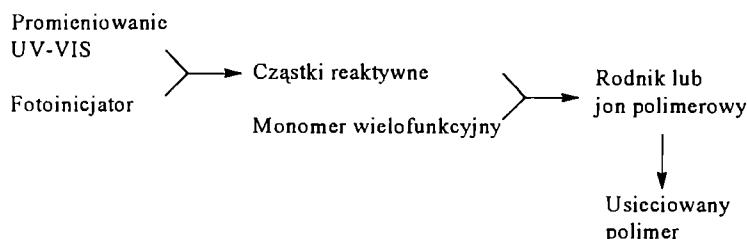
Summary — This review article is devoted to the radical photopolymerization of multifunctional (meth)acrylates. The main emphasis was laid on the effect of a heteroatom (S or O) present in the monomer (general formula IV) or an additive molecule, such as linear or cyclic sulfide [e.g. formula (III)], on the photopolymerization, including temperature behavior, initiation and termination mechanisms as well as side reaction e.g. reinitiation or degradation. The influence of the heteroatom present in the monomer or the additive molecule is advantageous both for the polymerization rate as well as for the double bond conversion, especially in air. This effect is much stronger for the sulfide than the ether group. Generally, the effect of the heteroatom is a result of various accelerating and decelerating processes associated with hydrogen abstraction reaction [e.g. equation (7)]. The occurrence and relative importance of these processes depend on polymerization conditions and the structure of additive used.

Key words: radical photopolymerization, multifunctional (meth)acrylates, polymerization kinetics, (meth)acrylates with sulfide or ether group, aliphatic sulfides.

Polimeryzacja inicjowana fotochemicznie nazywana jest również skrótowo, choć niezbyt ściśle, fotopolimeryzacją, a w odniesieniu do układów zawierających monomery wielofunkcyjne — również fotosieciowaniem. Przekształcenie wielofunkcyjnych monomerów w usieciowany polimer następuje w wyniku reakcji łańcuchowej inicjowanej przez cząstki reaktywne (wolne rodniki lub jony), generowane w procesie napromieniowywania światłem widzialnym albo nadfioletowym (UV). Ponieważ większość monomerów nie jest zdolna do efektywnego tworzenia pod wpływem UV cząstek reaktywnych, konieczne jest stosowanie fotoinicjatorów. Po zainicjowaniu, polimeryzacja rozwija się podobnie jak w konwencjonalnym procesie łańcuchowym, lecz ze znacznie większą szybkością wynikającą z szybkiego inicjowania pod wpływem promieniowania o dużej in-

tensywności. Omawiany proces można przedstawić za pomocą schematu A [1].

Polimery o dużej gęstości usieciowania można łatwo otrzymać w wyniku fotoinicjowanej polimeryzacji monomerów wielofunkcyjnych albo oligomerów lub polimerów telechelicznych. Główną korzyścią wynikającą ze stosowania promieniowania UV do inicjowania reakcji łańcuchowej jest możliwość uzyskania bardzo dużych szybkości polimeryzacji, co powoduje, że przemiana fazy ciekłej (kompozycja wyjściowa) w fazę stałą (produkt polimeryzacji) następuje w ciągu ułamków sekund. Inną charakterystyczną cechą reakcji inicjowanych światłem jest to, że polimeryzacja zachodzi jedynie w obszarach naświetlanych, co pozwala na otrzymywanie skomplikowanych wzorów reliefowych po usunięciu nieprzereagowanej reszty kompozycji. Op-



Schemat A. Ogólny schemat procesu fotosieciowania
Scheme A. General scheme of photocuring process

różni się od tradycyjnej w większej szybkości i rozdzielczości przestrzennej, sieciowanie radiacyjne ma też wiele innych zalet; można tu zwłaszcza wymienić operowanie w temperaturze otoczenia, stosowanie kompozycji bezrozpuszczalnikowych, małe zużycie energii oraz możliwość wytwarzania materiałów o założonych właściwościach [1, 2]. Ograniczeniem fotopolimeryzacji jest konieczność utwardzania jedynie cienkich warstw ze względu na absorpcję światła podczas przechodzenia przez naświetlaną warstwę.

Fotoinicjowana polimeryzacja monomerów wielofunkcyjnych znalazła zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Technologia ta jest powszechnie wykorzystywana w produkcji mikroobwodów do otrzymywania obrazów o wysokiej rozdzielczości. Proces fotoutwardzania z największym powodzeniem zastosowano w przemyśle graficznym — zarówno do produkcji klisz drukarskich, jak i do ultraszybkiego wiązania farb drukarskich oraz do końcowego powlekania arkuszy połyskującym lakierem. Fotoutwardzalne lakiery są szeroko stosowane jako powłoki ochronne o dużej odporności do powlekania dowolnych podłoży, takich jak drewno, tworzywa, metale, szkło, włókna optyczne, skóra, papier, tkaniny, itp. [2—4]. Właściwości lepko-sprężyste usieciowanej powłoki powinny być dopasowane do charakteru podłoża. Twarde, odporne na zadrapania powłoki oparte na aromatycznych polieterach i poliestrach stosuje się do ochrony powierzchni przedmiotów sztywnych, podczas gdy elastomery poliuretanowe o małym module, dobrej udarności i odporności na ścieranie wykorzystuje się do ochrony podłoży giętkich.

W mikroelektronice żywicę fotoutwardzalną służy jako fotorezysty na etapie otrzymywania obrazu oraz jako szybko schnące kleje, szczeliwa i powłoki ochronne. Konwencjonalne sposoby ekspozycji fotorezystów wymagają wytwarzania szablonów na szkłe lub folii służących do otrzymywania obwodów drukowanych albo scalonych w procesie fotolitograficznym. Jako alternatywę można stosować kontrolowany komputerowo laser skanujący do wytwarzania wzoru bezpośrednio na fotoczułym podłożu [4—6].

Ważnym zastosowaniem przemysłowym polimeryzacji inicjowanej światłem jest produkcja dysków optycznych (tzw. proces 2P wprowadzony przez firmę Philips), m.in. CD-ROM oraz wideodysków, jak również soczewek asferycznych używanych w tzw. "piórach świetlnych" do odczytu dysków [4, 6].

Innym obiecującym zastosowaniem polimeryzacji inicjowanej fotochemicznie za pomocą lasera jest tworzenie trójwymiarowych obiektów w procesie stereolitografii laserowej, zapisywanie hologramów w procesie niewymagającym wywoływania oraz produkcja falowódów optycznych o wymiarach mikronowych [6—8].

Proces utwardzania kompozycji przy użyciu światła znalazł szerokie zastosowanie w dentyście [9—11]. Kompozycje fotoutwardzalne stosuje się tu zarówno jako wypełnienia oraz szczeliwa, jak i w protetyce do

otrzymywania np. mostków. Najważniejsze obecnie zastosowania procesu fotosieciowania przedstawiono w tabeli 1 [1].

T a b e l a 1. Bieżące zastosowania systemów fotosieciujących [1]
T a b l e 1. Current applications of UV-curable systems [1]

Dziedzina	Rodzaj zastosowania
Grafika	farby drukarskie lakiery klisze drukarskie
Powłoki	wykończenie drewna pokrywanie podłóg szkła organiczne metale skóra, tkaniny włókna optyczne
Elektronika	obwody drukowane wzorowanie (dyski wideo) szczeliwa (obudowa) powłoki konforemne
Kleje	kleje samoprzylepne laminaty szklane kleje szybkowiązające
Różne	media do zapisu hologramów optyczne falowody stereolitografia kompozyty dentystryczne

Większość badań poświęconych fotosieciowaniu skupiała się na otrzymywaniu bardzo efektywnych fotoinicjatorów oraz wysoce reaktywnych monomerów i telechelicznych oligomerów lub polimerów. Problem ten szeroko przedstawiono w serii opracowań książkowych oraz artykułów przeglądowych [1, 2, 4, 5, 12—19].

Istnieją dwa podstawowe typy polimerów fotoutwardzalnych, które różnią się głównie mechanizmem polimeryzacji:

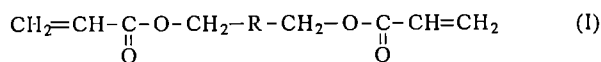
— otrzymywane w wyniku fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej monomerów wielofunkcyjnych, głównie akrylanów i nienasyconych poliestrów;

— otrzymywane w wyniku fotoinicjowanej polimeryzacji kationowej wielofunkcyjnych epoksydów i eterów winylowych.

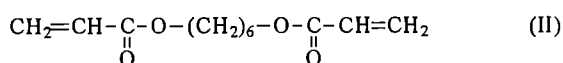
Zwłaszcza intensywnie badano akrylany polimeryzujące według mechanizmu rodnikowego, ponieważ stanowią one, na skutek swojej dużej reaktywności, podstawę najszerzej stosowanych obecnie systemów fotoutwardzanych. Fotoinicjowana polimeryzacja kationowa, poprzednio mało popularna, wzbudza teraz coraz większe zainteresowanie i jest wykorzystywana do pewnych specyficznych zastosowań ze względu na jej brak wrażliwości na inhibicję tlenową oraz charakter żyjący, sprzyjający uzyskiwaniu dużego wzrostu stopnia przereagowania po wyłączeniu źródła promieniowania.

FOTOINICJOWANA POLIMERYZACJA RODNIKOWA — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Typowa kompozycja fotoutwardzalna zawiera na ogół telecheliczny polimer lub oligomer [np. (I)] nadający produktowi polimeryzacji podstawowe właściwości fizyczne i mechaniczne oraz reaktywny monomeryczny rozcieńczalnik [np. (II)], który zmniejsza lepkość kompozycji, zwiększa gęstość sieciowania i przyspiesza polimeryzację.



telecheliczny oligomer; R — ugrupowanie oligoestrowe, oligoeterowe, oligouretanowe, oligosiloksanowe, pochodne bisfenolu A

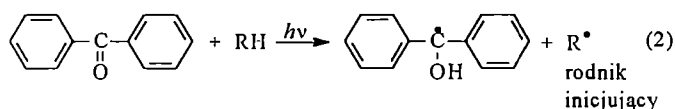
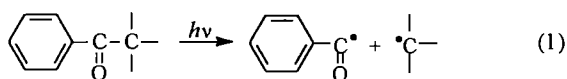


przykład reaktywnego rozcieńczalnika (monomeru diakrylowego): diakrylan 1,6-heksanodiolu.

Kompozycja taka zawiera również układ fotoinicjatorów i różnego typu substancje pomocnicze.

Jako rozcieńczalniki aktywne stosuje się najczęściej mono-, di-, a także wielofunkcyjne (met)akrylany. Na skutek dużego stopnia usieciowania, otrzymane polimery wykazują znaczną odporność chemiczną oraz termiczną, a ich właściwości fizyczne w znacznej mierze zależą od długości i struktury chemicznej segmentów pomiędzy węzłami sieci.

Inicjatorami fotopolimeryzacji są aromatyczne związki karbonylowe, tworzące pod wpływem światła rodniki w wyniku homolitycznego rozerwania wiązania C-C [tzw. fotoinicjatory I rodzaju, np. reakcja (1)] lub też przez oderwanie atomu wodoru od cząsteczki donora [fotoinicjatory II rodzaju, np. reakcja (2)].



Podstawową cząstką inicjującą w fotoinicjatorach I rodzaju jest rodnik benzoylowy, a pozostałe fragmenty rodnikowe mogą również uczestniczyć w inicjowaniu. Rodnik ketylowy generowany podczas fotoredukcji np. benzofenonu (fotoinicjatora II rodzaju) jest w zasadzie nieaktywny w stosunku do wiązania podwójnego, zatem inicjowanie w tym przypadku zachodzi głównie poprzez utworzony rodnik donora atomu wodoru. Donorami atomu wodoru są najczęściej etery, alkohole lub aminy [2, 4, 16]. Obecnie stosuje się wiele różnorodnych fotoinicjatorów obydwóch rodzajów, a badania mechanizmów ich fotolizy stanowią przedmiot wielu prac i zostały przedstawione w licznych publikacjach przeglądowych [1, 4, 5, 14, 17, 20, 21].

Kinetyka fotopolimeryzacji rodnikowej

W klasycznej polimeryzacji rodnikowej szybkość polimeryzacji (R_p) wyraża się równaniem [22]

$$R_p = k_p/k_t^{0.5} [M] (R_i/2)^{0.5} \quad (\text{3})$$

gdzie: $[M]$ — stężenie monomeru lub grup funkcyjnych, R_i — szybkość inicjowania, k_p oraz k_t — stałe szybkości, odpowiednio, propagacji i terminacji.

W przypadku inicjowania fotochemicznego równanie to przybiera postać [4, 11, 17, 18, 22]:

$$R_p = k_p/k_t^{0.5} [M] (\phi I_0 (1 - e^{-\epsilon [In] b})^{0.5}) \quad (\text{4})$$

gdzie: ϕ — wydajność kwantowa inicjowania, I_0 — natężenie światła padającego, ϵ — współczynnik ekstynkcji, $[In]$ — stężenie inicjatora, b — grubość warstwy absorbującej.

Podstawowe równania kinetyczne dotyczące polimeryzacji wobec różnego typu układów fotoinicjujących przedstawiono w pracy [23].

Równanie (4), wyprowadzone z założeniem stanu pseudo-stacjonarnego oraz wyłącznie dwucząsteczkowego mechanizmu zakończenia łańcucha, ma jednak ograniczone zastosowanie w fotopolimeryzacji monomerów wielofunkcyjnych. Doświadczalne sposoby wyznaczania stałych szybkości propagacji k_p oraz terminacji k_t w tym procesie opierają się głównie na pomiarach metodą izotermicznej różnicowej kalorymetrii skaningowej (fotokalorymetrii) [24—33] oraz spektroskopii w podczerwieni w czasie rzeczywistym [34—37]. Dane uzyskane w warunkach stacjonarnych (podczas naświetlania) oraz niestacjonarnych (po zaprzestaniu naświetlania) umożliwiają określenie wartości k_p i k_t . Metodą tą, zakładając wyłącznie dwucząsteczkowy mechanizm terminacji, wyznaczono stałe k_p i k_t w serii polimeryzacji wielofunkcyjnych (met)akrylanów w odniesieniu do różnych stopni konwersji wiązań podwójnych [24—37]. Otrzymane w ten sposób wartości stałych kinetycznych można rozpatrywać jako złożone wielkości wynikające z wielu procesów mających swój udział w procesach propagacji i terminacji.

Wpływ tlenu

Obecność tlenu atmosferycznego wpływa ujemnie na proces fotosieciowania. Oddziaływanie tlenu może być dwojakie i polegać bądź na wygaszaniu wzbudzonych stanów tripletowych fotoinicjatora, co znacznie zmniejsza efektywność tworzenia rodników inicjujących, bądź też na przyłączaniu się do rodników zlokalizowanych na atomie węgla (powstałych z rozpadu inicjatora lub makrorodników), co powoduje powstawanie znacznie mniej reaktywnych w stosunku do wiązania podwójnego rodników nadtlenkowych.

Procesowi wygaszania stanów wzbudzonych ulegają głównie inicjatory II rodzaju, w przypadku których stan ten musi trwać na tyle długo, by umożliwić tworzenie rodników w reakcji dwucząsteczkowej. Natomiast wiele

inicjatorów I rodzaju charakteryzuje się bardzo krótkim czasem życia stanu wzbudzonego i ulega natychmiastowemu jednocząsteczkowemu rozpadowi na fragmenty rodnikowe, co pozwala na wyeliminowanie ujemnego wpływu tlenu na etapie tworzenia rodników inicjujących. Znaczne zmniejszenie szybkości propagacji w obecności tlenu wynika z bardzo dużej szybkości tworzenia rodników nadtlenkowych (stała szybkości rzędu 10^7 [38]— 10^9 $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ [11]) w porównaniu z szybkością przyłączania monomeru do makrorodnika (stała szybkości ok. $5 \cdot 10^3$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ [11, 22]). Rodniki nadtlenkowe przyłączają się do monomeru powoli (stała szybkości ok. $0,2$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ [11]), co oznacza, że są one ok. 2000 razy mniej reaktywne w stosunku do podwójnego wiązania od rodników usytuowanych na atomie węgla. W obecności tlenu następuje również nasilenie procesu terminacji dwucząsteczkowej wspomaganej przez rodniki nadtlenkowe [4, 39]. Tak więc nawet niewielkie stężenie tlenu w układzie reakcyjnym może znacznie zmniejszyć szybkość polimeryzacji. Ponieważ rodniki nadtlenkowe są aktywne w reakcji oderwania wodoru, rozpuszczony w monomerze tlen jest na początku reakcji wiązany w procesie łańcuchowym, tzw. peroksydacyjnym [40]:



gdzie: RH —donor wodoru (monomer, polimer lub dodatek), R — rodnik powstały z cząsteczki inicjatora, dodatku lub monomeru bądź też makrorodnik.

Polimeryzacja rozpoczyna się, gdy stężenie tlenu zmniejszy się na tyle, aby szybkość przyłączania monomeru do rodnika inicjatora stała się porównywalna z szybkością reakcji (5). Okres od chwili rozpoczęcia inicjowania (naświetlania) do wystąpienia wzrostu łańcucha to okres indukcji. Proces polimeryzacji jest jednak nadal hamowany na skutek dyfuzji tlenu atmosferycznego do polimeryzującego układu. Wpływ ten uwiadcza się zwłaszcza w warstwach powierzchniowych, które z reguły pozostają nieusieczowane, pogarszając właściwości produktu. Problem inhibicji tlenowej jest szczególnie istotny w procesie sieciowania cienkich warstw (powłok ochronnych) ze względu na niekorzystny stosunek powierzchni do objętości użytej kompozycji.

Inhibicję tlenową można wyeliminować, prowadząc proces w osłonie gazu obojętnego lub stosując folie osłaniające. Ograniczenie wpływu tlenu osiąga się również dzięki zwiększeniu natężenia światła padającego oraz stężenia fotoinicjatora, jednak ze względu na równoczesny wówczas wzrost absorpcji przez polimeryzującą warstwę konieczne jest zachowanie pewnej optymalnej wartości absorpcji kompozycji (ok. 0,4) [2]. Inną metodą stanowi stosowanie dodatków substancji z labilnymi atomami wodoru, a więc reaktywnych w procesie opisanym równaniami (5) i (6), jak np.

aminy [14, 15, 17, 41, 42] oraz poszukiwanie nowych, reaktywnych monomerów, mniej wrażliwych na inhibicję tlenową [43].

Polimeryzacja monomerów wielofunkcyjnych

Polimeryzacja monomerów wielofunkcyjnych przebiega zasadniczo zgodnie z ogólnym schematem polimeryzacji rodnikowej, wykazuje jednak szereg cech szczególnych, które powodują, iż staje się ona skomplikowanym procesem, zwłaszcza pod względem kinetycznym. Najważniejsze cechy szczególne stanowią [1, 4, 11]:

— *Autoakceleracja* (efekt żelu) występująca już na początku polimeryzacji na skutek ograniczenia dyfuzji makrorodników związanych z tworzącą się siecią polimerową. Punkt żelu (chwila połączenia cząstek mikrożelu w jedną olbrzymią makrocząsteczkę) pojawia się już wówczas, gdy stopień przereagowania wynosi zaledwie 1—2%.

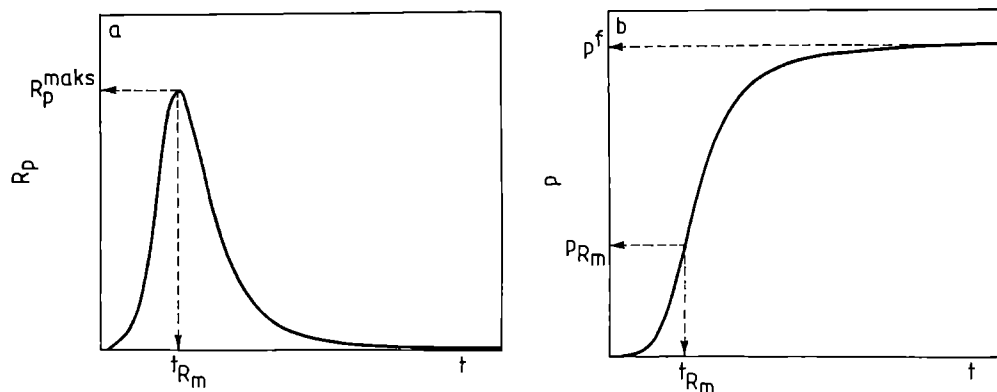
— *Autodeceleracja*, obserwowana na późniejszych etapach procesu, kiedy również propagacja, obok terminacji, staje się reakcją kontrolowaną przez dyfuzję.

— *Przewaga tzw. dyfuzji reakcyjnej jako mechanizmu kontrolującego terminację* — ze względu na silne ograniczenie ruchliwości rodników polimerowych związanych z siecią, główną możliwość ich przemieszczania się stanowi wówczas reakcja propagacji (dyfuzja reakcyjna), w wyniku której dochodzi do spotkania dwóch makrorodników i terminacji. W tych warunkach stała szybkości terminacji staje się proporcjonalna do iloczynu stałej szybkości propagacji i stężenia wiązań podwójnych. Dyfuzja reakcyjna jest głównym mechanizmem terminacji w polimeryzacji monomerów wielofunkcyjnych już od ok. 10—20% konwersji wiązań podwójnych (w przypadku polimeryzacji liniowej — od ok. 40—60%).

— *Niejednorodność strukturalna sieci polimeru*: na skutek uprzywilejowania polimeryzacji wiązań podwójnych w podstawnikach bocznych segmentu łańcucha (ich obecność jest wynikiem włączenia wielofunkcyjnego monomeru do sieci kosztem tylko jednego podwójnego wiązania), których stężenie jest znaczne w bezpośredniej bliskości rodnikowego końca łańcucha, powstają silnie usieczowane cząstki mikrożelu zawieszony w rejonach o mniejszym stopniu usieczowania. Końcowy produkt zawiera więc rejony słabiej i silniej usieczowane, co wpływa ujemnie na jego właściwości [11, 44].

— *Brak całkowitego przereagowania grup funkcyjnych* spowodowany efektem ekranowania tych bocznych wiązań podwójnych w sieci przez łańcuchy polimerowe.

— *Istotny udział terminacji jednocząsteczkowej*: w wyniku wzrostu gęstości sieci polimerowej wiele makrorodników zostaje w niej uwięzionych bez możliwości dalszej reakcji z monomerem lub innym rodnikiem. Jest to tzw. terminacja jednocząsteczkowa. Ze względu na



Rys. 1. Typowe wykresy zależności szybkości polimeryzacji R_p , (a) oraz stopnia przereagowania wiązań podwójnych, p , (b) od czasu naświetlania (t) monomerów wielofunkcyjnych [55]: $R_p^{maks.}$ — maksymalna szybkość polimeryzacji, t_{R_m} — czas osiągnięcia wartości $R_p^{maks.}$, p_{R_m} — konwersja wiązań podwójnych w punkcie odpowiadającym $R_p^{maks.}$, p^f — maksymalna osiągnięta konwersja (końcowa)

Fig. 1. Typical time t — polymerization rate R_p , (a) and time — double bond conversion, p , (b) plots for the polymerization of multifunctional monomers [55]: $R_p^{maks.}$ — maximum polymerization rate, t_{R_m} — time of $R_p^{maks.}$ value reaching, p_{R_m} — conversion of double bonds at $R_p^{maks.}$, p^f — maximum (final) conversion

niejednorodność strukturalną sieci, terminacja jednocząsteczkowa może występować już na wczesnych etapach polimeryzacji.

— *Opóźnienie relaksacji objętościowej względem reakcji chemicznej* występujące w warunkach dużej szybkości inicjowania fotochemicznego. Polimeryzujący system kurczy się z mniejszą szybkością niż zachodzi propagacja, co wywołuje wytworzenie czasowego nadmiaru objętości swobodnej umożliwiającego większą ruchliwość reagentów i prowadzi w ten sposób do większych stopni przereagowania.

Natychmiastowa autoakceleracja powoduje, iż szybkość polimeryzacji od początku gwałtownie rośnie aż do osiągnięcia maksymalnej wartości, występującej w zakresie konwersji, w którym dyfuzja reakcyjna staje się dominującym mechanizmem terminacji. Następnie szybkość stopniowo maleje, osiągając bardzo małe wartości pod koniec reakcji. Typowy wykres zależności szybkości polimeryzacji (R_p) oraz konwersji wiązań podwójnych (p) od czasu naświetlania (t) przedstawia rys. 1. Najważniejsze parametry charakteryzujące przebieg polimeryzacji monomerów wielofunkcyjnych są podane na rysunku. Parametr użyteczny ze względów praktycznych stanowi wydajność polimeru oraz związana z nim ilość nieprzereagowanego monomeru. Końcowa konwersja wiązań podwójnych jest zwykle mniejsza niż wydajność polimeru; obydwa te parametry nie są do siebie proporcjonalne.

Ze względu na duże rozpowszechnienie fotoutwardzalnych żywic akrylanowych, wiele uwagi poświęcono badaniom kinetyki i mechanizmu reakcji fotoinicjowanej polimeryzacji wielofunkcyjnych akrylanów [24—28, 34, 45—53]. W dalszym tekście omówimy prace poświęcone badaniom kinetyki i mechanizmu fotoinicjowanej polimeryzacji wielofunkcyjnych (met)akrylanów w aspekcie dotychczas nieprzedstawianym, tj. wpływu wywieranego przez ugrupowanie sulfidowe

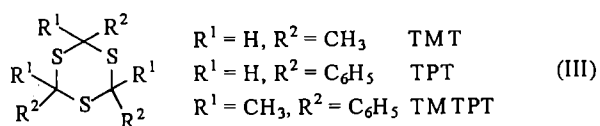
lub eterowe zawarte w cząsteczce monomeru albo dodatku. Ugrupowania sulfidowe wprowadzone do kompozycji wraz z monomerem lub innym składnikiem mogą w istotny sposób wpłynąć na polepszenie tych właściwości produktu polimeryzacji, które są ważne z punktu widzenia zastosowań praktycznych w mikroelektronice oraz produkcji powłok ochronnych, m.in. na polepszenie odporności termooksydacyjnej [54], zmniejszenie chłonności wody [55, 56] oraz zwiększenie współczynnika załamania światła ze względu na dużą polaryzowalność atomu siarki [57].

FOTOPOLIMERYZACJA DI(MET)AKRYLANÓW WOBEC SULFIDÓW ALIFATYCZNYCH

Organiczne związki siarki, w tym alifatyczne sulfidy, stanowią powszechnie stosowane w przemyśle stabilizatory tworzyw sztucznych. Używa się ich jako środków zwiększających odporność termooksydacyjną tworzywa lub przedłużających trwałość kompozycji. Stabilizujący efekt wynika tu z wiązania tlenu przez sulfidy i tworzenia związków o coraz wyższym stopniu utlenienia oraz z katalizowania przez te związki nierodnikowego rozpadu powstających wodoronadtlenków polimeru [58, 59]. Ze względu na brak możliwości przetworstwa produktów usieciowanych, związki stabilizujące należy wprowadzać do kompozycji przed procesem utwardzania, a więc mogą one wpływać na jego przebieg.

Przebieg fotopolimeryzacji

Badania fotopolimeryzacji modelowych di(met)akrylanów prowadzono wobec szeregu alifatycznych sulfidów oraz cyklicznych ditioacetali o następującej budowie [56, 60, 61]:

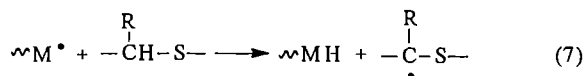


TMT — 2,4,6-trimetylo-1,3,5-tritian; TPT — 2,4,6-trifenylo-1,3,5-tritian; TMTPT — 2,4,6-trimetylo-2,4,6-trifenylo-1,3,5-tritian.

Badania te wykazały, że sulfidy wywierają istotny wpływ na przebieg polimeryzacji. Skala i kierunek wpływu sulfidów zależały od ich budowy oraz od warunków reakcji. Najważniejszym efektem obserwowanym podczas prowadzenia polimeryzacji wobec inicjatora I rodzaju w atmosferze powietrza i w umiarkowanej temperaturze (40°C) było znaczne zwiększenie szybkości reakcji oraz zaskakująco duży przyrost wydajności polimeru, która w przypadku polimeryzacji diakrylanu wobec TMT odpowiadała wydajnościom uzyskiwanym w analogicznych warunkach wobec alifatycznych amin [56] dodawanych do kompozycji w celu ograniczenia inhibicji tlenowej [2, 4, 5]. Wynik ten sugerował, że wpływ sulfidów, podobnie jak amin, wiąże się z szybkim wiązaniem tlenu rozpuszczonego w kompozycji oraz dyfundującego do polimeryzującego układu. Badania wpływu stężenia sulfidów oraz temperatury i atmosfery polimeryzacji wykazały jednakże, że reakcjom przyspieszającym towarzyszą również reakcje spowalniające, widoczne zwłaszcza podczas prowadzenia polimeryzacji w atmosferze obojętnej.

Założono więc, iż oddziaływanie sulfidów jest związane z reakcją odrywania atomu wodoru od atomu węgla sąsiadującego z atomem siarki. Reakcji tej ulegają alifatyczne sulfidy, a ich aktywność zależy przy tym od ich budowy [22, 62]. Powyższą hipotezę potwierdził całkowity brak oddziaływania na polimeryzację sulfo-tlenku dipropylowego — związku znacznie trudniej ulegającego reakcji odrywania wodoru [63].

Hamujący wpływ sulfidów na polimeryzację można tłumaczyć reakcją przenoszenia łańcucha na dodatek [równanie (7)], której następstwem jest przyspieszenie terminacji przez zwiększenie ruchliwości miejsc usytuowania rodników oraz spowolnienie procesu reinicjowania (obserwowane również w obecności amin [41]).



Dodatkowy efekt reakcji przenoszenia łańcucha stanowi zmniejszenie gęstości usieciowania polimeru. Udział reakcji przenoszenia łańcucha wzrasta z temperaturą, co wynika z faktu, że energia aktywacji przenoszenia łańcucha przewyższa o ok. 20–40 kJ · mol⁻¹ energię aktywacji propagacji [22].

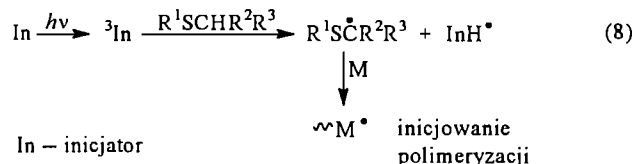
Wpływ sulfidów, polegający na znacznym zwiększeniu szybkości oraz wydajności polimeryzacji w atmosferze powietrza, wiąże się ze zmniejszeniem wrażliwości polimeryzującego układu na inhibicję tlenową w wyniku przyspieszenia procesu peroksydacyjnego [równania

(5) i (6)]. Obecność labilnych atomów wodoru przy atomie węgla sąsiadującego z atomem siarki [63, 64] znacznie ułatwia ten proces.

Inicjowanie fotopolimeryzacji

Chociaż inicjatory I rodzaju, tzw. fotofragmentujące, działają znacznie efektywniej od inicjatorów II rodzaju, te ostatnie są nadal bardzo rozpowszechnione w zastosowaniach przemysłowych, głównie ze względów ekonomicznych [42]. Najpopularniejszym fotoinicjatorem II rodzaju jest benzofenon (BP) a najpopularniejszymi koinicjatorami aminy. Ujemne cechy stosowania amin to zwiększenie korozji podłoża, wzrost chłonności wody oraz żółknięcie produktu polimeryzacji [5, 16].

Reakcja wzbudzonego benzofenonu (³BP) z donorami wodoru często przebiega przez stadium przeniesienia elektronu, po którym następuje przeniesienie protonu [16]. Rolę koinicjatora może również odgrywać monomer, jednakże jego aktywność jest z reguły znacznie mniejsza. Jeżeli w kompozycji fotoutwardzalnej zawierającej inicjator tworzący rodniki w reakcji dwucząsteczkowej jako koinicjator zastosuje się sulfid alifatyczny, to jego wpływ na polimeryzację ulegnie pogłębieniu, gdyż oprócz uczestnictwa w procesach opisanych powyżej, sulfid bierze udział w procesie tworzenia rodników inicjujących:



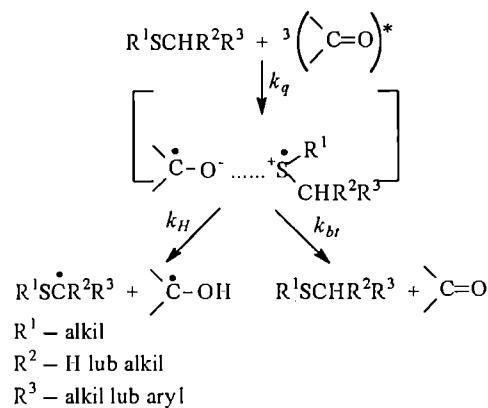
Użycie sulfidu jako koinicjatora, oprócz innych korzyści, nie pociąga za sobą wspomnianych ujemnych następstw stosowania amin.

Zwiększenie przez sulfidy szybkości oraz wydajności polimeryzacji prowadzonej wobec BP występuje nie tylko w atmosferze powietrza, ale również w atmosferze obojętnej [60, 61]. Sulfidy są więc aktywnymi donorami wodoru dla wzbudzonego BP, a ich wpływ przyspieszający tworzenie rodników inicjujących zdecydowanie przeważa nad wpływem omówionych wyżej reakcji hamujących polimeryzację. Udział tego efektu zależy od budowy sulfidu i jest największy w przypadku TMT. TPT, będący najsilniejszym donorem wodoru, w największym stopniu redukuje inhibicję tlenową, zwłaszcza na początkowych etapach polimeryzacji. Jednakże wzrost wydajności polimeru wobec tego ditioacetalu jest stosunkowo niewielki, co stanowi następstwo największego nasilenia równocześnie występujących efektów hamujących.

Stała szybkości wygaszania ³BP przez alifatyczne eteru jest rzędu 10⁶ M⁻¹ · s⁻¹, a przez alifatyczne sulfidy (10⁷–10⁹) M⁻¹ · s⁻¹ [65–68]. Można więc oczekiwać, że aktywność sulfidów w reakcji ze wzbudzonym benzofenonem powinna przewyższać aktywność eterów, co rzeczywiście zaobserwowano [60].

Oddziaływanie ^3BP z alifatycznymi sulfidami prowadzi do efektywnego wygaszania oraz znacznie mniej efektywnego odrywania atomu wodoru [66, 67]. Wyraźnie większa aktywność TMT od aktywności sulfidów liniowych w inicjowaniu polimeryzacji wobec BP sugeruje, że procesy pierwotne prowadzące do tworzenia rodników inicjujących z tych związków różnią się między sobą w sposób istotny, przynajmniej pod względem ilościowym. Przepuszczenie to zostało potwierdzone w pracy [69], w której określono stałe wygaszania (k_q) benzofenonu przez β -TMT (postać *cis-cis*) oraz wydajności kwantowe (Φ) tworzącego się rodnika ketylowego (BPH^*), jak również produktu przejściowego — rodnika anionu ketylowego ($\text{BP}^{\bullet-}$). Wyniki te porównano z wynikami dotyczącymi sulfidów liniowych: sulfidu dimetylowego Me_2S oraz sulfidu diizopropylowego (*izo-Pr*) $_2\text{S}$ [67, 68]. Stwierdzono, że główną przyczyną różnicy w efektywności inicjowania polimeryzacji przez BP wobec β -TMT i wobec sulfidów liniowych jest duża wydajność kwantowa tworzenia rodników ketylowych — a więc i inicjujących (donor-H^*) — w przypadku β -TMT (przewaga drogi reprezentowanej przez k_H , schemat B) oraz nieznaczna w przypadku sulfidów liniowych (przewaga drogi reprezentowanej przez k_{bl}).

Aktywnymi koinicjatorami w stosunku do ^3BP okazały się również inne pochodne tritanu [70], przy czym ich aktywność w dużym stopniu wiązała się z budową przestrzenną. Izomery β (postać *cis-cis*) cechowały się większą aktywnością niż izomery α (postać *cis-trans*). Ogólny wpływ wywierany na polimeryzację przez te związki zależał od efektywności tworzenia rodników



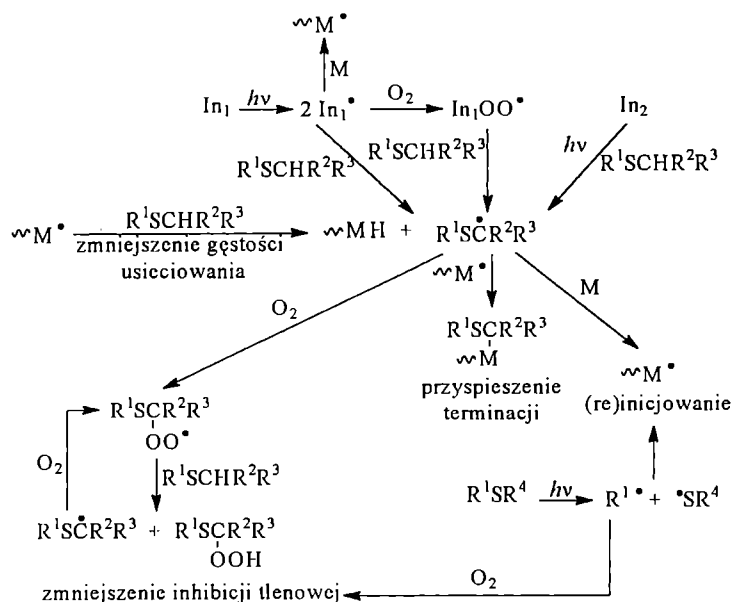
Schemat B. Mechanizm wygaszania tripletowego stanu benzofenonu (BP) przez sulfidy w roztworze [69]

Scheme B. Mechanism of quenching of benzophenone BP triplet by sulfides in solution [69]

inicjujących (proces fotochemiczny), reaktywności tych rodników oraz wpływu procesów będących następstwem przeniesienia łańcucha na koinicjator.

Podsumowując można stwierdzić, że wpływ sulfidów na przebieg fotoinicjowanej polimeryzacji jest złożony; stanowi on wypadkową procesów inicjujących, przyspieszających i spowalniających przebiegających równocześnie i może się zmieniać od nieznacznego do dużego, w zależności od warunków reakcji i budowy sulfidu. Najważniejsze reakcje z udziałem sulfidów, które mogą zachodzić podczas fotopolimeryzacji, ujęto w schemacie C.

Można założyć, że proponowany schemat dotyczy



M – monomer
 In_1 – fotoinicjator I rodzaju
 In_2 – fotoinicjator II rodzaju
 $\sim\text{M}^{\bullet}$ – makrorodnik

R^1, R^4 – alkil
 R^2 – H lub alkil
 R^3 – alkil lub aryl

Schemat C. Wpływ sulfidów na przebieg fotopolimeryzacji wielofunkcyjnych (met)akrylanów
 Scheme C. Effect of aliphatic sulphides on the photopolymerization of multi(meth)acrylates

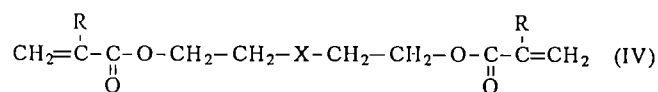
polimeryzacji zarówno monomerów multi(met)akrylanowych, jak i monomerów mono(met)akrylanowych (zmniejszenie gęstości usieciowania należy zastąpić w tym przypadku zmniejszeniem ciężaru cząsteczkowego). Natomiast wprowadzenie ugrupowania sulfidowego do monomeru znacznie komplikuje sytuację, gdyż w tym przypadku następuje zwiększenie gęstości usieciowania, a na przebieg polimeryzacji wywierają dodatkowo wpływ czynniki fizyczne wynikające z budowy monomeru.

Warto zaznaczyć, że aktywnymi koinicjatorami fotoinicjatorów II rodzaju (kamforochinonu) okazały się również heteroaromatyczne tiole i disulfidy; nie zaobserwowano jednakże korzystnego wpływu tych związków na przebieg polimeryzacji wobec inicjatorów fotofragmentujących (I rodzaju) [71].

KINETYKA FOTOPOLIMERYZACJI DI(MET)AKRYLANÓW ZAWIERAJĄCYCH HETEROATOM (O LUB S) W ŁAŃCUCHE ESTROWYM

Wpływ budowy monomeru na przebieg procesu

Uwzględniając wyniki przedstawione w poprzednim rozdziale można oczekiwać, że wprowadzenie ugrupowania sulfidowego lub eterowego do cząsteczki monomeru powinno bardziej wpływać na przebieg polimeryzacji niż wprowadzenie tych grup do kompozycji wraz z dodatkiem, m.in. ze względu na znacznie większe stężenie omawianych grup. Badania wpływu heteroatomu na kinetykę inicjowanej fotochemicznie polimeryzacji [55, 57, 72—75] oparto na porównaniu przebiegu polimeryzacji serii analogicznych dimetakrylanów i diakrylanów o następującej budowie:



	R = CH ₃	R = H
X = S	TEDM	TEDA
X = O	OEDM	OEDA
X = CH ₂	PDM	PDA

TEDM — dimetakrylan 2,2'-tiobisetanolu

TEDA — diakrylan 2,2'-tiobisetanolu

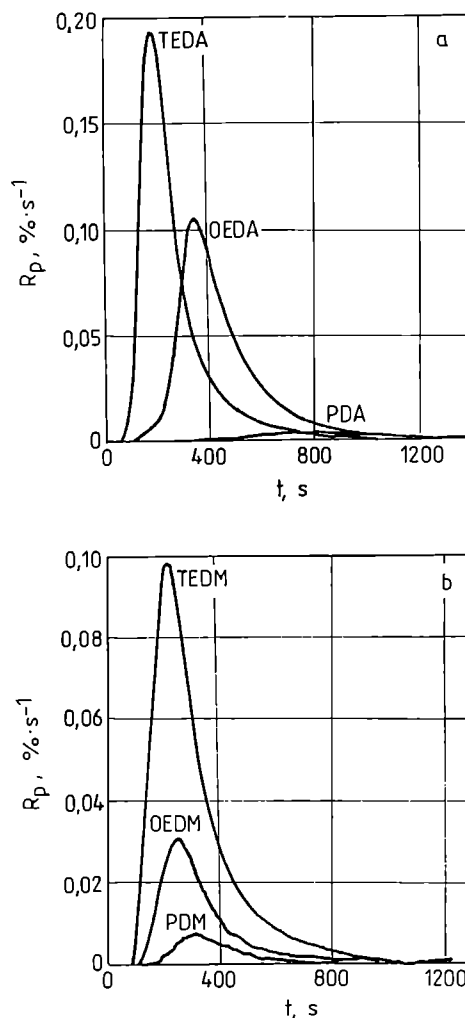
OEDM — dimetakrylan 2,2'-oksybisetanolu

OEDA — diakrylan 2,2'-oksybisetanolu

PDM — dimetakrylan pentano-1,5-diolu

PDA — diakrylan pentano-1,5-diolu

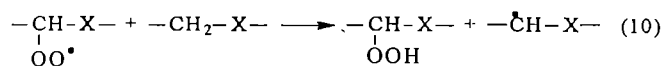
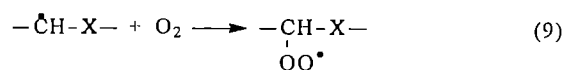
Wyniki uzyskane w atmosferze powietrza wskazywały przede wszystkim na znacznie większą reaktywność monomerów zawierających heteroatom, zwłaszcza zaś grupę sulfidową (rys. 2, TEDA, TEDM) [55, 72]. Dużo większe szybkości polimeryzacji oraz stopnie przereagowania wiązań podwójnych tych monomerów obserwowano w całym badanym zakresie temperatury. Zaproponowano [55, 57], że w atmosferze powietrza korzystny wpływ heteroatomu wiąże się głównie z za-



Rys. 2. Zależność szybkości polimeryzacji (R_p) od jej czasu (t) w temp. 40°C w atmosferze powietrza: a) diakrylany, 0,04 M 1-benzoilo-1-cykloheksanolu [55]; b) dimetakrylany, 0,01 M 1-benzoilo-1-cykloheksanolu [72] [symbole — por. wzór (IV)]

Fig. 2. Time (t) — polymerization rate (R_p) curves of monomers in air at 40°C: a) diacrylates, 1-benzoyl-1-cyclohexanol 0.04 M [55]; b) dimethacrylates, 1-benzoyl-1-cyclohexanol 0.01 M [72]; [symbols — look formula (IV)]

hamowaniem inhibicji tlenowej, a więc z szybkością usuwania tlenu w procesie łańcuchowym:

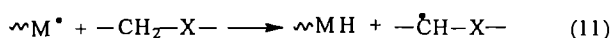


gdzie: X = S, O lub CH₂.

Oderwanie atomu wodoru od atomu węgla [reakcja (10)] jest ułatwione, gdy atom węgla sąsiaduje z heteroatomem i zachodzi łatwiej w przypadku grupy -CH₂S- niż -CH₂O-. Świadczą o tym obliczenia semiempiryczne [73] oraz dane literaturowe [22]. Otrzymane wyniki su-

gerowały, że szybkość procesu peroksydacyjnego wywiera dominujący wpływ na reaktywność badanych monomerów i na przebieg ich polimeryzacji w atmosferze powietrza.

W atmosferze obojętnej, w umiarkowanej temperaturze, wartości $R_p^{maks.}$ oraz p^f badanych monomerów (por. rys. 1) były do siebie dość zbliżone. Największe końcowe konwersje osiągały monomery zawierające atom siarki. Jednakże podczas polimeryzacji tych monomerów procesy spowalniające uwidaczniały się najwcześniej, o czym świadczyły najmniejsze uzyskane wartości stosunku p_{Rm}/p^f . Wyniki te w dużym stopniu dają się wytłumaczyć reakcją przenoszenia łańcucha [równanie (11)]:



gdzie: X = S, O lub CH_2 , $\sim M^*$ — makrorodnik.

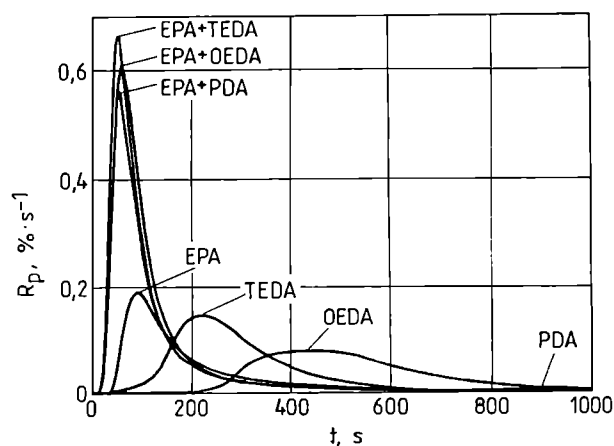
Konsekwencje tej reakcji to m.in. szczepienie łańcucha na monomerze i polimerze oraz przyspieszenie terminacji dwucząsteczkowej na skutek zwiększenia ruchliwości miejsc usytuowania rodników przyłączonych do sieci polimeru. Obydwa te procesy wywierają największy wpływ na polimeryzację monomerów zawierających grupę sulfidową (stała przenoszenia łańcucha na sulfidy jest większa niż na etery i na związki z III-rzędowym atomem wodoru występującym w łańcuchu głównym polimeru [22]), prowadząc do wcześniejszego wystąpienia zarówno autoakceleracji, jak i procesów spowalniających. Reakcja przenoszenia łańcucha w warunkach braku tlenu jest najważniejszym procesem różnicującym przebieg polimeryzacji badanych monomerów.

Chociaż sieciowanie przyspiesza początkowo polimeryzację, to w miarę jej przebiegu ogranicza dyfuzję makrorodników oraz monomeru, końcowy stopień przereagowania zależy wówczas głównie od giętkości (ruchliwości) utworzonej sieci. Fakt, że po przekroczeniu $R_p^{maks.}$ największy przyrost konwersji wiązań podwójnych obserwuje się w przypadku monomeru zawierającego siarkę (największa wartość p^f , najmniejsza p_{Rm}/p^f), może być po części wywołany większą giętkością łańcucha łączącego dwie grupy akrylanowe spowodowaną niższą barierą rotacji wokół wiązania C-S [76].

Zależność przebiegu polimeryzacji wielofunkcyjnych (met)akrylanów od temperatury przedstawiono w pracach [24, 77–81]. Na podstawie obserwacji fotoinicjowanej polimeryzacji m.in. akrylowanych oligourethanów [78], di(met)akrylanów pochodnych bisfenolu A [77, 79, 80], a także dimetakrylanów oligooksyetylenodioli i oligometylenodioli [81] stwierdzono, że zależność maksymalnej szybkości polimeryzacji oraz końcowego stopnia przereagowania od temperatury polimeryzacji cechuje się występowaniem maksimum lub plateau w pewnym zakresie temperatury (od ok. 80°C). Zjawisko to próbowano wytłumaczyć tłumieniem autoakceleracji w wyniku reakcji przenoszenia łańcucha i/lub depolimeryzacji [77, 79, 81] albo prepolimeryzacją termiczną [80].

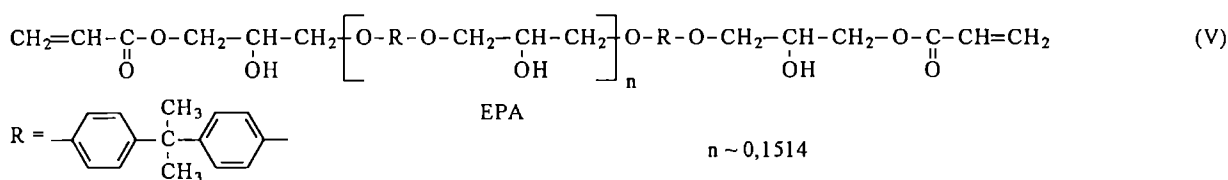
Przedstawione w pracach [55] i [72] krzywe zależności końcowego stopnia przereagowania p^f od temperatury polimeryzacji prowadzonej w atmosferze argonu wykazywały istnienie maksimum w temp. ok. 70–80°C w przypadku OEDA, PDA, OEDM i PDM. W odniesieniu do TEDA i TEDM zamiast maksimum wystąpiło plateau wskazujące na większą odporność na temperaturę polimerów zawierających siarkę. Można wnioskować, że lepsza stabilność termiczna polimeru z grupami sulfidowymi jest również konsekwencją reakcji przenoszenia łańcucha, która jest konkurencyjna zarówno w stosunku do depropagacji, jak i do reakcji inicjującej degradację poliakrylanów, tj. do oderwania od łańcucha polimeru atomu wodoru przy III-rz. atomie węgla.

Porównanie polimeryzacji analogicznych diakrylanów i dimetakrylanów wskazuje, że wpływ heteroatomu na polimeryzację dimetakrylanów jest nieco słabiej zaznaczony [72]. Mniejsza wrażliwość tych ostatnich na inhibicję tlenową [82] powoduje, że korzystny wpływ heteroatomu, również atomu siarki, na szybkość polimeryzacji w powietrzu nie jest tak duży jak w przypadku diakrylanów. Ponadto, na skutek m.in. większej sztywności łańcucha metakrylanowego, słabszy jest wpływ procesów przyspieszających o mniejszej sile oddziaływania, zwłaszcza o charakterze fizycznym, takich jak wcześniejsze żelowanie na skutek występowania reakcji przenoszenia łańcucha na polimer i monomer lub większa elastyczność łańcucha łączącego wiązania podwójne w wyniku niższej bariery rotacji wokół wiązania C-S. Z tych powodów procesy hamujące w polimeryzacji metakrylanów są silniej zaznaczone i występują wcześniej niż w polimeryzacji diakrylanów. Słabszy wpływ heteroatomu na polimeryzację metakrylanów



Rys. 3. Krzywe kinetyczne szybkości polimeryzacji (R_p) EPA o wzorze (V), monomerów o wzorze (IV) i równomolowych mieszanin tych monomerów z EPA w temp. 80°C w atmosferze powietrza; inicjator 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon, 0,01 mol/kg [73]

Fig. 3. Reaction rates (R_p) profiles of the monomers of formula (IV), EPA of formula (V) and equimolar mixtures of the monomers with EPA at 80°C in air; initiator 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone 0.01 mol/kg [73]



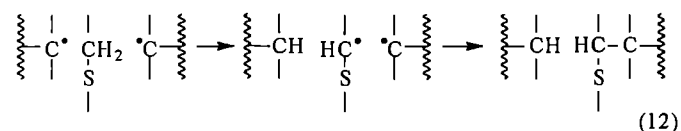
może wynikać również z faktu, że stałe przenoszenia łańcucha rodników metakrylanowych są kilka razy mniejsze od stałych przenoszenia rodników akrylanowych [83].

Wyżej omówiony wpływ heteroatomu zostaje utrzymany również w kompozycjach opartych na oligomerze epoksyakrylanowym [EPA — wzór (V)] oraz TEDA, OEDA i PDA jako rozcieńczalnikach aktywnych [73] (rys. 3).

Zagadnienie kopolimeryzacji dimetakrylanów zawierających heteroatom (TEDM i OEDM) z monomerem o jednym wiązaniu podwójnym — metakrylanem metylu — było przedmiotem pracy [74]. Badania wpływu składu mieszaniny (zawartość dimetakrylanu 6—80% molowych) na przebieg kopolimeryzacji oraz wyniki oznaczania współczynników reaktywności wykazały, że dimetakrylan zawierający grupę sulfidową jest bardziej reaktywny w stosunku do rodników zakończonych merem metakrylanu metylu od dimetakrylanu zawierającego grupę eterową.

Mechanizm terminacji

Jak wspomniano uprzednio, udział terminacji jednocząsteczkowej w polimeryzacji monomerów wielofunkcyjnych jest istotny. Ze względu na heterogeniczność sieci, pułapkowanie rodników może występować już we wczesnym stadium reakcji [4, 84—87]. Można oczekiwać, że reakcja przenoszenia łańcucha wpłynie na zmniejszenie udziału reakcji jednocząsteczkowej terminacji ze względu na uzyskanie przez uwięzione rodniki możliwości regenerowania centrów aktywnych, np.:



W pracy [88] podjęto próbę określenia wpływu budowy monomeru i warunków polimeryzacji na mechanizm zakończenia łańcucha. Dane doświadczalne uzyskano metodą fotokalorymetryczną w warunkach niestacjonarnych. Nawiązując do idei Timpe'go i Strehmela [89] przyjęto, że proces terminacji może przebiegać wg jednego z trzech mechanizmów, mianowicie:

— jednocząsteczkowego (zakończenie reakcji wyłącznie w wyniku pułapkowania rodników w sieci):

$$R_i^m = -\frac{d[P^*]}{dt} = k_i^m \cdot [P^*] \quad (13)$$

— dwucząsteczkowego (reakcja pomiędzy dwoma rodnikami):

$$R_i^b = -\frac{d[P^*]}{dt} = 2 \cdot k_i^b \cdot [P^*]^2 \quad (14)$$

— mieszanego (równocześnie zachodzące procesy jedno- i dwucząsteczkowy):

$$R_i^{\text{mix}} = -\frac{d[P^*]}{dt} = 2 \cdot k_i^b \cdot [P^*]^2 + k_i^m \cdot [P^*] \quad (15)$$

gdzie: R_i^m , R_i^b i R_i^{mix} — szybkość terminacji, odpowiednio, jednocząsteczkowej, dwucząsteczkowej oraz mieszanej; k_i^m i k_i^b — stałe szybkości, odpowiednio, terminacji jednocząsteczkowej i szybkości terminacji dwucząsteczkowej, $[P^*]$ — stężenie rodników.

Stosując metodę modelowania, wyznaczono wartości parametrów kinetycznych k_i^m oraz k_i^b/k_p (k_p — stała szybkości propagacji) w odniesieniu do TEDM, OEDM, TEDA i OEDA w przypadku małych (5%) i średnich (odpowiadających R_p^{maks}) stopni przereagowania w zmiennych warunkach natężenia światła inicjującego oraz atmosfery.

Dwustopniowa analiza statystyczna wykazała, że w każdym badanym przypadku terminacja przebiega według mechanizmu mieszanego. Udział terminacji dwucząsteczkowej na początku polimeryzacji jest większy niż w warunkach pośrednich konwersji, o czym świadczą większe wartości stosunków k_i^b/k_p .

Wpływ rodzaju heteroatomu na wartości stałych kinetycznych przejawia się przede wszystkim znacznie mniejszymi wartościami stałych szybkości terminacji jednocząsteczkowej oraz mniejszym stosunkiem k_i^b/k_p monomerów zawierających siarkę. Obydwa wyniki dowodzą, iż pułapkowanie rodników podczas ich polimeryzacji zachodzi w mniejszym stopniu, a udział reakcji dwucząsteczkowej w całkowitym procesie terminacji jest większy. Wniosek ten potwierdza większą rolę reakcji przenoszenia łańcucha w polimeryzacji monomerów zawierających grupę sulfidową. Na istotny wpływ reakcji przenoszenia łańcucha na monomer w zwiększaniu szybkości terminacji dwucząsteczkowej wskazywał również Russel [90].

Warto podkreślić, że istotny udział terminacji jednocząsteczkowej podczas polimeryzacji OEDM zaobserwowano w szerokim zakresie konwersji, poczynając już od 15% przereagowania wiązań podwójnych [91].

Obliczone stałe szybkości terminacji w polimeryzacji w atmosferze powietrza dodatkowo odzwierciedlają inhibujący wpływ tlenu. Otrzymano większe wartości stosunku k_i^b/k_p niż w przypadku polimeryzacji w argonie, co sugeruje, że tlen równocześnie przyspiesza terminację dwucząsteczkową. Może to wynikać zarówno ze zwiększenia ruchliwości rodników w reakcji analogicznej do reakcji przenoszenia łańcucha [równanie

(10)] [39], jak i z faktu, że rodniki nadtlenkowe, chociaż mało reaktywne w procesie reinicjowania, ulegają gwałtownej rekombinacji z rodnikami propagującymi lub ze sobą; np. k_t^b metakrylanu metylu jest rzędu $10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a stałe szybkości reakcji $\text{RO}_2^* \text{ z } \text{R}^*$ i $\text{RO}_2^* \text{ z } \text{RO}_2^*$ są rzędu, odpowiednio, $10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ i $(10^4\text{--}10^8) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [38, 88]. Uzyskane wartości stosunku k_t^b/k_p , mniejsze w przypadku dimetakrylanów oraz monomerów zawierających siarkę, potwierdziły fakt, że metakrylany są mniej podatne na inhibicję tlenową oraz że obecność grupy sulfidowej w monomerze ogranicza ujemny wpływ tlenu na polimeryzację.

Metodą pomocniczą w określaniu mechanizmu zakończenia łańcucha jest wyznaczenie rzędowości reakcji względem natężenia światła padającego: $R_p \sim I_0^\beta$. Zgodnie z klasycznym równaniem na szybkość fotopolimeryzacji [równanie (4)], wykładnik β wynosi 0,5 w przypadku terminacji dwucząsteczkowej. Odchylenia od tej wartości w kierunku jedności aż do $\beta = 1$ wskazują na zwiększony lub wyłączny udział terminacji jednocząsteczkowej, podczas gdy spadek poniżej 0,5 aż do $\beta = 0$ oznacza dominujący (aż do wyłącznego) udział tzw. terminacji pierwotnej (z rodnikami inicjatora) [22, 89]. W pracy [92] wyznaczono wykładniki β dotyczące TEDM, OEDM, TEDA i OEDA w warunkach różnych stopni przereagowania wiązań podwójnych. Porównanie wartości wykładników β badanych di(met)akrylanów wykazało, że w każdym przypadku, niezależnie od stopnia przereagowania oraz atmosfery polimeryzacji, wykładniki te są wyraźnie mniejsze w odniesieniu do monomerów zawierających siarkę. Wskazuje to na większy udział terminacji dwucząsteczkowej podczas polimeryzacji tych związków, co jest zgodne z wynikami uzyskanymi na drodze modelowania procesu terminacji.

Do modelowania przebiegu fotopolimeryzacji dimetakrylanów zawierających heteroatom wykorzystano również model autokatalityczny [93].

PODSUMOWANIE

Niniejszy artykuł przeglądowy zawiera podstawowe wiadomości dotyczące procesu fotopolimeryzacji rodnikowej monomerów wielofunkcyjnych oraz — na przykładzie (met)akrylanów — omówienie kinetyki i mechanizmu tego procesu ze szczególnym uwzględnieniem wpływu wywieranego przez grupę sulfidową lub eterową zawartą w monomerze albo wprowadzoną do kompozycji fotosiecującej wraz z dodatkiem. Obecność heteroatomu w cząsteczkach monomeru i polimeru wywołuje nasilenie występowania reakcji odrywania atomu wodoru, która wywiera istotny wpływ na przebieg fotopolimeryzacji. Następnym jest ograniczenie wpływu inhibicji tlenowej w wyniku przyspieszenia wiązania tlenu w procesie łańcuchowym, a także wpływ na przebieg reakcji elementarnych, przede wszystkim inicjowania, reinicjowania i terminacji, lecz

także degradacji, depolimeryzacji oraz szczepienia, co decyduje o postaci krzywych kinetycznych i wartościach parametrów kinetycznych. Korzystny wpływ heteroatomu jest znacznie silniejszy w przypadku grupy sulfidowej niż eterowej. Obecność alifatycznych sulfidów wprowadzonych do środowiska polimeryzacji powoduje przebieganie procesów przyspieszających i/lub spowalniających, a skala tego wpływu zależy od budowy sulfidu oraz od warunków polimeryzacji.

Praca finansowana z grantu DS 32/10/2000.

LITERATURA

- [1] Decker C.: *Prog. Polym. Sci.* 1996, **21**, 593. [2] Praca zbiorowa: "Radiation Curing Science and Technology" (red. Peppas S. P.), Plenum Press, Nowy Jork 1992. [3] Dufour P.: w "Radiation Curing in Polymer Science and Technology" (red. Fouassier J. P., Rabek J. F.), tom 1., Elsevier Applied Science, Londyn 1993, str. 1. [4] Kloosterboer J. G.: *Adv. Polym. Sci.* 1988, **84**, 1. [5] Decker C.: w "Processing of Polymers" (red. Meijer H. E. I.), tom 18., VCH, Weinheim 1997, str. 615. [6] "Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry", **A14**, VCH, Weinheim 1989, str. 171. [7] Bernhard P., Hofman M., Hunziker M., Klingert B., Schultess A., Steinmann B.: w [3], tom 4., str. 151. [8] Lougnot D. J.: w [3], t. 3., str. 65. [9] Linden L.-Å. w "Polymeric Materials Encyclopedia" (red. Salamone J. C.), t. 3., CRC Press, Boca Raton — Nowy Jork — Londyn — Tokio 1996, str. 1839. [10] Praca zbiorowa: "Polymers Biomaterials and Medical Applications" (red. Kroschwitz J. I.), Wiley, Nowy Jork 1989, str. 109. [11] Anseth K. S., Newman S. M., Bowman C. N.: *Adv. Polym. Sci.* 1995, **122**, 179. [12] Chandra R., Soni R. K.: *Prog. Polym. Sci.* 1994, **19**, 137. [13] Monroe B. M., Weed G. C.: *Chem. Rev.* 1993, **93**, 435. [14] Gruber H. F.: *Prog. Polym. Sci.* 1992, **17**, 953. [15] Decker C.: *Acta. Polym.* 1994, **45**, 333. [16] Praca zbiorowa: "Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology" (red. Allen N. S.), Elsevier Applied Science, Londyn — Nowy Jork 1989. [17] Praca zbiorowa: "Radiation Curing in Polymer Science and Technology" (red. Fouassier J. P., Rabek J. F.), tomy 1.—4., Elsevier Applied Science, Londyn 1993. [18] Fouassier J. P.: "Photoinitiators, Photopolymerization and Photocuring — Fundamentals and Applications", Hauser, Monachium 1995. [19] Praca zbiorowa: "Chemistry and Technology of UV and EB Formulations for Coatings, Inks and Paints" (red. Oldring P. K. T.), SITA Technology Ltd., Londyn 1991. [20] Linden L.-Å., Pączkowski J., Rabek J. F., Wrzyszczyński A.: *Polimery* 1999, **44**, 161. [21] Jakubiak J., Rabek J. F.: *Polimery* 1999, **44**, 447. [22] Odian G.: "Principles of Polymerization", 2. wyd., Wiley, Nowy Jork 1981. [23] Jakubiak J., Rabek J. F.: *Polimery* 2000, **45**, 485. [24] Tryson G. R., Schultz A. R.: *J.*

- Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1979, **17**, 2059. [25] Anseth K. S., Bowman C. N., Peppas N. A.: *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* 1994, **32**, 139. [26] Anseth K. S., Wang C. M., Bowman C. N.: *Polymer* 1994, **35**, 3243. [27] Anseth K. S., Wang C. M., Bowman C. N.: *Macromolecules* 1994, **27**, 650. [28] Anseth K. S., Kline L. M., Walker T. A., Anderson K. J., Bowman C. N.: *Macromolecules* 1995, **28**, 2491. [29] Anseth K. S., Wang C. M., Bowman C. N.: *Polymer* 1994, **35**, 15. [30] Mateo J. L., Serrano J., Bosch P.: *Macromolecules* 1997, **30**, 1285.
- [31] Mateo J. L., Calvo M., Serrano J., Bosch P.: *Macromolecules* 1999, **32**, 5243. [32] Lecamp L., Youssef B., Bunel C., Lebaudy P.: *Polymer* 1999, **40**, 1403. [33] Lecamp L., Youssef B., Bunel C., Lebaudy P.: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1999, **B151**, 285. [34] Anseth K. S., Decker C., Bowman C. N.: *Macromolecules* 1995, **28**, 4040. [35] Nwabunma D., Kim K. J., Lin Y., Chien L. C. Kyu T.: *Macromolecules* 1998, **31**, 6806. [36] Decker C., Elzaouk B.: *Eur. Polym. J.* 1995, **31**, 1155. [37] Decker C., Elzaouk B., Decker D.: *J. Macromol. Sci.—Pure Appl. Chem.* 1996, **A33**, 173. [38] Eastmond G. C. w.: "Comprehensive Chemical Kinetics" (red. Bamford C. H., Tipper C. F. H.), t. 14A, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam—Oxford—Nowy Jork 1976, str. 153. [39] Kloosterboer J. G., Lijten G. F. C. M.: *Polymer Comm.* 1987, **28**, 2. [40] Decker C., Jenkins A. D.: *Macromolecules* 1985, **18**, 124.
- [41] Hoyle C. E., Kim K.-J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1987, **33**, 2985. [42] Bradley G., Davidson R. S.: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1995, **111**, 528. [43] Moussa K., Decker C.: *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* 1993, **31**, 2197. [44] Anseth K. S., Bowman C. N.: *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.* 1995, **33**, 1769. [45] Kloosterboer J. G., van de Hei G. M. M., Gossink R. G., Dortant G. C. M.: *Polym. Comm.* 1984, **25**, 322. [46] Selli E., Bellobono I. R., Oliva C.: *Macromol. Chem. Phys.* 1994, **195**, 661. [47] Decker C., Moussa K.: *Eur. Polym. J.* 1990, **26**, 393. [48] Kurdikar D. L., Peppas N. A.: *Polymer* 1994, **35**, 1004. [49] Anseth K. S., Anderson K. J., Bowman C. N.: *Macromol. Chem. Phys.* 1996, **197**, 833. [50] Bowman C. N., Peppas N. A.: *Macromolecules* 1991, **24**, 1914.
- [51] Müller V., Jockusch S., Timpe H.-J.: *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* 1992, **30**, 1755. [52] Cook W. D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1991, **42**, 2209. [53] Cook W. D.: *Polymer* 1992, **33**, 600. [54] Voelkel A., Andrzejewska E., Maga R., Andrzejewski M.: *Polymer* 1996, **37**, 455. [55] Andrzejewska E.: *Polymer* 1996, **37**, 1039. [56] Andrzejewska E.: *Polymer* 1993, **34**, 3899. [57] Andrzejewska E., Andrzejewski M.: *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* 1993, **31**, 2365. [58] Shelton J. R. w.: "Developments in Polymer Stabilization" (red. Scott G.), t. 4., Applied Science, Londyn 1981, str. 23. [59] Scott G. w [58], t. 6., str. 29. [60] Andrzejewska E.: *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* 1992, **30**, 485.
- [61] Andrzejewska E., Andrzejewski M.: *Polimery* 1994, **39**, 22. [62] Khaiko A. K., Spirin Yu. L., Magdinec V. V., Dragileva R. I.: *Vysokomol. Soed.* 1975, **A17**, 96. [63] Oae S.: "Khimiya organicheskikh soedinenii sery" wyd. Khimiya, Moskwa 1975, str. 109. [64] Praca zbiorowa: "Comprehensive Organic Chemistry" (red. Neville D.), t. 3., Pergamon, Nowy Jork 1979, str. 34. [65] Turro N. J.: "Modern Molecular Photochemistry", Benjamin Cummings Publishing, 1978. [66] Guttenplan J. B., Cohen S. G.: *Chem. Comm.*, 1969, 247. [67] Bobrowski K., Marciniak B., Hug L. G.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1994, **81**, 159. [68] Inbar S., Linschitz H., Cohen S. G.: *J. Am. Chem. Soc.* 1982, **104**, 1679. [69] Marciniak B., Andrzejewska E., Hug G. L.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1998, **112**, 21. [70] Andrzejewska E., Hug G. L., Andrzejewski M., Marciniak B.: *Macromolecules* 1999, **32**, 2173.
- [71] Andrzejewska E., Zych-Tomkowiak D., Andrzejewski M.: *Polimery* 2000, **45**, nr 9. [72] Andrzejewska E.: *Polymer* 1996, **37** 1047. [73] Andrzejewska E., Andrzejewski M.: *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* 1998, **36**, 665. [74] Andrzejewska E.: *Polym. Int.* 1991, **24**, 179. [75] Andrzejewska E.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1989, **46**, 121. [76] Rabie A. M.: *Eur. Polym. J.* 1972, **8**, 687. [77] Broer D. J., Mol G. N., Challa G.: *Polymer* 1991, **32**, 690. [78] Dornkamp A. T., Tan Y. Y.: *Polym. Commun.* 1990, **31**, 362. [79] Cook W. D.: *Polymer* 1992, **33**, 2152. [80] Lecamp L., Youssef B., Bunel C., Lebaudy P.: *Polymer* 1997, **38**, 6089.
- [81] Cook W. D.: *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* 1993, **31**, 1053. [82] Kloosterboer J. G., Lijten G. F. C. M., Zegers C. P. G.: *Proc. ACS Div. Polym. Mater.: Sci. Eng.* 1989, **60**, 122. [83] Praca zbiorowa: "Polymer Handbook" (red. Brandrup J., Immergut E. H.), wyd. 3., Wiley — Interscience, Nowy Jork 1989. [84] Kurdikar D. L., Peppas N. A.: *Macromolecules* 1994, **27**, 4084. [85] Zhu S., Tian Y., Hamielec A. E., Eaton D. R.: *Macromolecules* 1990, **23**, 1144. [86] Anseth K. S., Bowman C. N.: *Polym. React. Eng.* 1993, **1**, 499. [87] Batch G., Macosko C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, **44**, 1711. [88] Andrzejewska E., Bogacki M. B.: *Macromol. Chem. Phys.* 1997, **198**, 1649. [89] Timpe H.-J., Strehmel B.: *Makromol. Chem.* 1991, **192**, 779. [90] Russel G. T.: *Macromol. Theory. Simul.* 1994, **3**, 439.
- [91] Andrzejewska E., Bogacki M. B., Andrzejewski M., Tyimińska B.: *Polimery* 2000, **45**, 502. [92] Andrzejewska E.: *Polym. Bull.* 1996, **37**, 199. [93] Andrzejewska E., Linden L.-Å., Rabek J. F.: *Polym. Int.* 1997, **42** 179.