

Institut für Organische Chemie der TH Merseburg,
Geusaer Straße, O-4200 Merseburg, BRD

Der Einfluß des Photoinitiators auf die radikalische Härtung von Siliconacrylaten, 9*

Uwe Müller, Carlos Vallejos

(Eingegangen am 3. August 1992)

ZUSAMMENFASSUNG:

Die photoinduzierte radikalische Vernetzung von Siliconacrylaten wurde mit verschiedenen Photoinitiatoren vom Benzoyltyp untersucht. Die Photovernetzung derartiger Produkte kann mit Hilfe eines radikalischen Kettenprozesses beschrieben werden. Aus kalorimetrischen Messungen folgt, daß Sauerstoff den Kettenprozeß inhibiert und terminiert, wobei die Vernetzungsgeschwindigkeit und die Inhibierungszeit Funktionen des Luftdrucks, der Lichtintensität und der Quantenausbeute der Initiatorphotolyse sind.

Der Vernetzungsprozeß kann nur beginnen, wenn der Sauerstoff in der Schicht verbraucht ist. Mit Hilfe des 1. Fickschen Diffusionsgesetzes kann gezeigt werden, daß der in das System eindiffundierende Sauerstoff auch den Grenzumsatz bestimmt.

Obwohl Sauerstoff in der Schicht die Reaktionsgeschwindigkeit, die Inhibierungszeit und den Grenzumsatz bestimmt, wurde jedoch überraschenderweise festgestellt, daß Sauerstoff auf die Netzwerkdicke keinen Einfluß besitzt.

Der negative Effekt des Sauerstoffs auf den Vernetzungsprozeß kann durch eine hohe Startgeschwindigkeit (Funktion der Lichtintensität, der Absorption und der Quantenausbeute der Initiatorphotolyse) reduziert werden.

Mit Hilfe von zwei kinetischen Methoden wurde ermittelt, daß die Initiierungseffizienzen der verwendeten Initiatoren verschieden sind, wobei relative Abstufungen bestimmt werden konnten.

SUMMARY:

The photo-induced, free-radical network formation of silicone acrylates has been investigated in the presence of several photoinitiators containing benzoyl groups. The crosslinking process can be described by means of a free-radical chain process. From calorimetrical measurements it is inferred that oxygen inhibits and terminates the chain propagation process. Both the reaction rate and the inhibition time of the crosslinking are proportional to the air pressure, to the intensity of the incident light, and to the quantum yield of the initiator photolysis.

* 8. Mitt. vgl.¹⁰.

The reaction starts when all oxygen is consumed in the silicone layer. Using Fick's 1st diffusion law it can be shown that only oxygen, which diffused into the system, determines the final conversion.

Contrary, O_2 influences the reaction rate, the inhibition time, and the final conversion. The network density does not depend on the oxygen concentration.

The negative influence of oxygen on the reaction rate, on the inhibition time, and on the final conversion can be reduced by means of a high rate of the start reaction which depends on the incident light intensity, light absorption, and the quantum yield of the initiator photolysis.

By means of two kinetical methods it is possible to show that any initiator used exhibits a different initiating efficiency; their relative order has been estimated.

1. Einleitung

Zahlreiche Anwendungen von Siliconen basieren auf einer Vernetzung niedrigviskoser Produkte. Neben thermischen Vernetzungsverfahren werden in zunehmendem Maße photochemische Reaktionen zur Vernetzung von Siliconen benutzt. Basierend auf dem Grundprinzip einer photoinitierten radikalischen Polymerisation bzw. Vernetzung, existieren in der Patentliteratur eine Reihe von Systemen, die sich sowohl über die an Spacergruppen gebundenen olefinischen Einheiten als auch durch den Doppelbindungsgehalt unterscheiden, vgl. z. B.¹⁻³.

Neben der Vielzahl der beschriebenen radikalisch vernetzbaren Siliconsysteme ist bei diesem Vernetzungsprinzip besonders die enorme Vielzahl von verwendeten bzw. beanspruchten Photoinitiatoren bzw. von Photoiniatorkombinationen verwirrend.

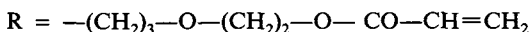
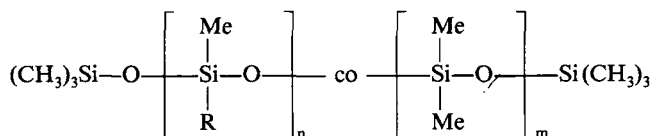
Eigene Untersuchungen zeigten, daß sich zur radikalischen Vernetzung besonders acryl- bzw. methacrylgruppenhaltige Polydimethylsiloxane⁴⁻⁶ eignen. Derartige Produkte vereinen in sich die günstigen Werkstoffeigenschaften der Silicone mit der Polymerisierbarkeit der Acrylate bzw. Methacrylate.

Aufbauend auf den eigenen Ergebnissen sollen in dieser Arbeit Aspekte des Initiatoreinflusses untersucht werden. Im einzelnen kann man diese wie folgt unterteilen:

- Einfluß von unterschiedlichen Photoinitiatoren auf die Vernetzungseffektivität.
- Initiierungseffektivitäten der verschiedenen Photoinitiatoren.
- Einfluß des Sauerstoffs auf die Effektivität der Vernetzung bei unterschiedlich initiierten Systemen.
- Einfluß des Photoinitiators auf die Netzwerkichte.

2. Experimenteller Teil

Die Photoinitiatoren Irgacure 184 (I 184; Ciba Geigy), Benzildimethylketal (BDMK; Ciba Geigy), Benzoinisopropylether (BIPE; Schönert, Leipzig) und 2,4,5-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (TMBP; BASF) wurden nach Umkristallisieren eingesetzt. Benzoin-sec-butylether (BBE), α -Phenylbenzoin (α -PhB) und Benzilglykolketal (BGK) wurden nach⁷⁻⁹ dargestellt. Das H-Siloxan NM 203 (Chemiewerk Nünchritz) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Als Siliconsysteme wurden für diese Untersuchungen die folgenden Siliconacrylate **1a** und **1b** verwendet, deren Herstellung in⁵ beschrieben ist.



1a: [Acrylat] = 1,2 mol/kg

1b: [Acrylat] = 2,2 mol/kg

Der Aufbau des verwendeten isoperibolen Zwillingscalorimeters ist in¹¹ ausführlich beschrieben und soll deshalb hier nicht näher erläutert werden. Charakteristische Größen, die für die Diskussion herangezogen werden, sind die maximale Reaktionsgeschwindigkeit v_p , Grenzumsatz x_∞ sowie die Inhibierungszeit t_i (definiert als der Schnittpunkt der Tangente an die Umsatz-Zeit-Kurve im Wendepunkt W_p mit der Zeitachse).

Die Bestimmung der Quantenausbeute der Initiatorphotolyse erfolgte nach¹² in Hexamethyldisiloxan als Lösungsmittel.

Zur Quellungsgradbestimmung diente die Methode von Murray¹³ (vgl. auch^{10,14}). Die Probenpräparation erfolgte auf einer 100 μm starken Polyvinylalkoholfolie. Diese Folie wurde mit einer Mischung aus 1 g Siliconacrylat und dem Photoinitiator beschichtet (50 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$) und anschließend zur photochemischen Vernetzung bestrahlt ($\lambda = 340-380 \text{ nm}$; Bestrahlungszeit und -intensität (wenn nicht anders angegeben) 15 min bei 3,27 mW/cm^2). Als Strahlungsquelle diente das in^{5,6} verwendete Photocalorimeter. Mit Hilfe eines Locheisens wurden aus den gehärteten Filmen Proben von 9 mm Durchmesser ausgestanzt. Durch Auflösen der Unterlage in Wasser wurden die gehärteten Siliconschichten erhalten, die dann in Toluol gequollen wurden. Die Längenänderung in diesem Quellmittel wurde mit Hilfe eines Meßmikroskops (Carl Zeiss Jena) bestimmt. Der Quellungsgrad Q ist ein statistisches Mittel aus fünf Messungen an fünf Proben.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die photochemische Vernetzung der Siliconacrylate **1** wurde calorimetrisch untersucht. Der Vernetzungsprozeß läßt sich mit einer photoinitierten radika-

lischen Polymerisation beschreiben. Einige typische, durch Photocalorimetrie gewonnene Polymerisationsverläufe sind in Abb. 1 dargestellt. Man erkennt deutlich, daß die Reaktion unter Luftatmosphäre erst nach einer Inhibierungs-

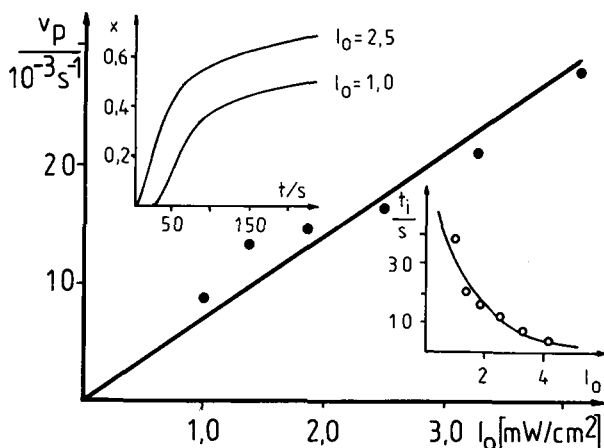


Abb. 1. Auftragung v_p gegen I_0 ; Siliconacrylat 1a/TMBP; [TMBP] = $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l; $\lambda = 340-380$ nm; Inset (oben): Umsatz-Zeit-Funktion für 2,5 bzw. 1,0 mW/cm^2 ; Inset (unten): Abhängigkeit der Inhibierungszeit von der Lichtintensität.

zeit t_i beginnt. Die Inhibierungszeit t_i ist proportional $1/I_0$ und kann mit Gl. (1) beschrieben werden (vgl.⁵).

$$t_i = [O_2]/v_{st} = [O_2]/f \cdot \Phi \cdot \eta_{abs} \cdot I_0 \quad (1)$$

$$v_p = k(x) \cdot [M]^\alpha \cdot I_0^\beta \quad (2)$$

v_p — Polymerisationsgeschwindigkeit; v_{st} — Startgeschwindigkeit; $[M]$ — Acrylatkonzentration; I_0 — eingestrahle Lichtintensität; Φ — Quantenausbeute der Radikalbildung; f — Initiierungseffizienz; η_{abs} — Effizienz der Lichtabsorption; α bzw. β — Exponenten; $k(x)$ — umsatzabhängige Geschwindigkeitsgröße; $[O_2]$ — Sauerstoffkonzentration in der Schicht.

Die Kinetik der Vernetzung läßt sich durch Gl. (2) wiedergeben, wobei unter Luftatmosphäre α und β den Wert eins besitzen⁴⁻⁶. Die Reaktionsgeschwindigkeit, und damit die Effektivität der Vernetzung bzw. Polymerisation, ist nach Gl. (2) der Lichtintensität und der Acrylatkonzentration proportional. Diese Parameter bestimmen nicht nur die Vernetzungsgeschwindigkeit, sondern beeinflussen auch wesentlich den Quellungsgrad Q bzw. die Dichte v_B

der Netzwerke¹⁰, wobei nach¹⁰ folgt, daß die Netzwerkdichte der Lichtintensität direkt proportional ist.

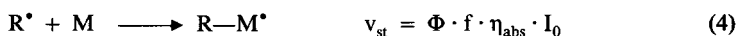
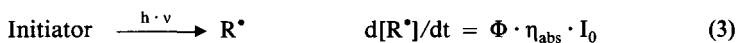
Aus Tab. 1 ist aber auch ersichtlich, daß der Photoinitiator die Geschwindigkeit der Photoreaktion beeinflusst. Betrachtet man Gl. (2), findet man

Tab. 1. v_p (10^3 s^{-1} , 1. Zeile) und x_∞ -Werte (%), 2. Zeile) bei verschiedenen Lichtintensitäten und Photoinitiatorsystemen (Initiatorgehalt 50 μmol pro g Siliconacrylat **1a**).

Initiator	I_0 (mW/cm ²)					
	1,0	1,35	1,85	2,5	3,27	4,15
BIPE	1,45 18	2,23 22	2,96 30	4,85 41	5,66 50	6,48 54
BDMK	5,54 45	8,41 58	10,0 67	11,0 69	14,6 78	17,4 81
TMBP	8,8 61	13,6 70	14,3 77	16,1 78	21,0 85	28,8 86
BGK	— —	— —	0,3 3	0,5 6	0,9 9	2,1 17
α -PhB	0,28 1,8	0,75 8	1,5 17	2,3 25	3,4 38	4,1 47

jedoch keine direkt Abhängigkeit vom Initiator. Der Zusammenhang von v_p mit dem Initiator kann daher nur indirekt in der Größe $k(x)$ verankert sein.

Primärradikalbildung und Kettenstart:



$$v_p = k'(x) \cdot [\text{M}]^\alpha \cdot v_{\text{st}}^\beta \quad (5)$$

$$v_p = k''(x) \cdot [\text{M}]^\alpha \cdot (\Phi \cdot f \cdot \eta_{\text{abs}} \cdot I_0)^\beta \quad (6)$$

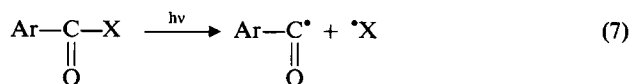
$k'(x)$ und $k''(x)$ sind umsatzabhängige Geschwindigkeitsgrößen.

Die Kinetik der ablaufenden radikalischen Vernetzung entspricht bis auf den Initiierungsschritt der thermischen Reaktionsführung. Die Abhängigkeit v_p und I_0 nach Gl. (2) kann somit nur aus der Startgeschwindigkeit der Polymerisation (Gl. (4)) folgen. Die Polymerisationsgeschwindigkeit muß daher nach Gl. (5) direkt der Initiierungsgeschwindigkeit oder nach Gl. (6) der Quan-

tenausbeute der Radikalbildung proportional sein. Nach Gl. (6) ist also zu erwarten, daß neben der Lichtintensität der Initiator über Φ , f und η_{abs} einen wesentlichen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Vernetzungsprozesses besitzt.

Verwendet man Initiatoren, die in einem monomolekularen Reaktionsschritt Radikale bilden, so ist die Quantenausbeute der Radikalbildung der Quantenausbeute der Initiatorphotolyse proportional. Derartige Photoinitiatoren sind daher besonders geeignet, den Einfluß von Φ , f und η_{abs} auf die Vernetzungsgeschwindigkeit zu untersuchen.

Die bei der Photopolymerisation gebräuchlichsten Initiatoren, die in einer monomolekularen Reaktion Radikale bilden, sind sog. α -Spalter vom Aroyltyp. Diese Initiatoren liefern nach Lichtanregung das Aroylradikal und das Radikal X^{\bullet} :




Vergleicht man die Quantenausbeute (Φ) der Initiatorphotolyse (vgl. Tab. 2), so findet man bei den verschiedenen Initiatoren extreme Unterschiede, denn die Quantenausbeuten der Initiatorphotolyse hängen stark vom Substituenten X ab. Tendenzen über Substituentenparameter sind jedoch nicht erkennbar.

Unterschiedliche Φ -Werte findet man auch im sauerstoffhaltigen und sauerstofffreien Lösungsmittel, wobei in den meisten Fällen eine Erniedrigung des Φ -Wertes in sauerstofffreien Lösungsmitteln beobachtet wird. Sauerstoff beeinflusst die Effektivität des Initiatorzerfalls, der nach Adam¹⁵ auf Reaktionen des Sauerstoffs mit den gebildeten Radikalen zurückzuführen ist.

Initiiert man die Photovernetzung des Siliconacrylats **1a** mit diesen Initiatoren, sollte man nach Gl. (6) Unterschiede bezüglich der Vernetzungsgeschwindigkeit entsprechend der Größe der Φ -Werte erwarten. In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Initiatorvarianten zusammengestellt. Wie man daraus erkennen kann, beobachtet man enorme Unterschiede nicht nur bezüglich der Vernetzungsgeschwindigkeit v_p , sondern auch bei der Größe des Grenzümsatzes und der Inhibierungszeit t_i (Tab. 1 und Abb. 2). So variiert bei der Lichtintensität 4,15 mW/cm² die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 14, der Grenzümsatz zwischen 17 und 86% und die Inhibierungszeit zwischen 3 und 88 s.

Da bei den verwendeten Produkten weitestgehend nur die Aroylradikale initiieren, kann man die Initiierungsunterschiede mit den unterschiedlichen

Tab. 2. Quantenausbeuten (Φ) der Photolyse einiger Photoinitiatoren (Lösungsmittel Hexamethyldisiloxan (MM); $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$).

Photoinitiator	Ar	X	$\Phi_{\text{MM}}^{\text{a}}$	$\Phi_{\text{MM}}^{\text{b}}$
BIPE	Ph	$\begin{array}{c} \text{—CH—Ph} \\ \\ \text{OCH(CH}_3)_2 \end{array}$	0,40	0,33
α -PhB	Ph	$\begin{array}{c} \text{—CPh}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	0,10	0,10
BBE	Ph	$\begin{array}{c} \text{—CH—Ph} \\ \\ \text{OCH(CH}_3\text{)(C}_2\text{H}_5\text{)} \end{array}$	0,33	0,30
BGK	Ph	$\begin{array}{c} \text{—C—Ph} \\ / \quad \backslash \\ \text{O(CH}_2\text{)}_2\text{O} \end{array}$	0,20	0,11
BDMK	Ph	$\begin{array}{c} \text{—C(OCH}_3\text{)}_2 \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	0,60	0,52
TMBP	Ar ^c	$\begin{array}{c} \text{—PPh}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	0,77	0,80
I 184	Ph			1,0

^a Unter Luftsauerstoff.

^b Unter Argonatmosphäre.

^c Ar = 1,3,5-Trimethylphenyl.

Quantenausbeuten der Radikalbildung erklären (vgl. Gl. (6)). Trägt man die v_p -Werte der Photovernetzung des Siliconacrylats **1a** gegen die Quantenausbeute der Initiatorphotolyse auf, erhält man die in Abb. 3 dargestellte Abhängigkeit. Dieser experimentell ermittelte Zusammenhang zwischen der Quantenausbeute der Initiatorphotolyse und der Vernetzungsgeschwindigkeit entspricht somit der Gl. (6) bei einem β -Wert von 1. Daß die gefundene Proportionalität sich nicht nur auf das Siliconacrylat **1a** beschränkt, beweisen die Untersuchungen mit dem Produkt **1b** (Abb. 4).

Absorbiert nur der Photoinitiator das eingestrahlte Licht, kann man über das Gesetz von Lambert und Beer (Gl. (8)) I_{abs} bzw. η_{abs} bestimmen. Die Effizienz der Lichtabsorption η_{abs} wird somit durch die Initiatorkonzentration,

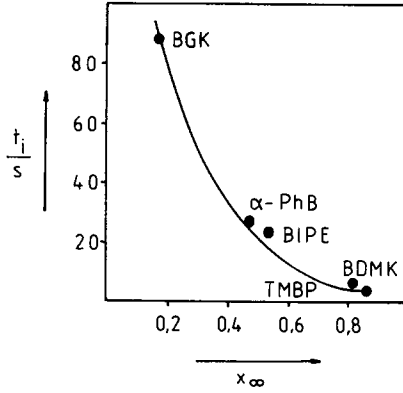


Abb. 2. Auftragung Inhibierungszeit gegen Grenzzumsatz; Siliconacrylat **1a**; [Initiator] = $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l; $I_0 = 4,15$ mW/cm²; $\lambda = 340-380$ nm.

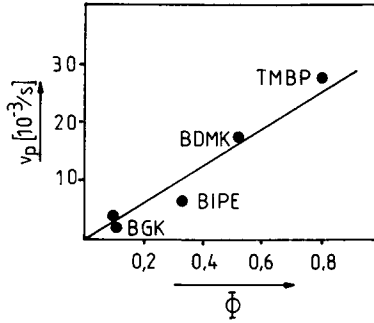


Abb. 3. Auftragung v_p gegen Φ ; Siliconacrylat **1a**; [Initiator] = $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l; $I_0 = 4,15$ mW/cm²; $\lambda = 340-380$ nm; alle v_p -Werte unter Luft; Φ -Werte aus sauerstofffreien Messungen, da die Polymerisation erst nach Verbrauch des Sauerstoffs in der Schicht einsetzt.

die Schichtdicke und den Extinktionskoeffizienten bestimmt. Eine Variation der Initiatorkonzentration muß daher η_{abs} verändern und damit die Effektivität der Vernetzung nach Gl. (6) beeinflussen.

$$I_{abs} = I_0 \cdot \eta_{abs} = I_0 (1 - 10^{-E}) = I_0 (1 - 10^{-\epsilon \cdot [In] \cdot d}) \quad (8)$$

I_{abs} — absorbierte Lichtintensität; [In] — Initiatorkonzentration; d — Schichtdicke; E — Extinktion an der Einstrahlungswellenlänge; ϵ — Extinktionskoeffizient bei der Einstrahlungswellenlänge.

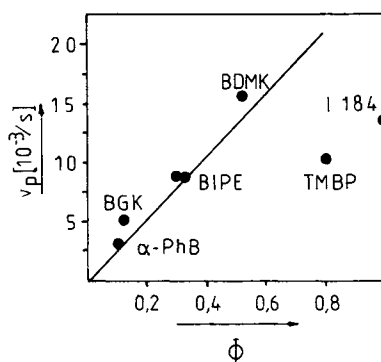


Abb. 4. Auftragung v_p gegen Φ ; Siliconacrylat **1b**; [Initiator] = 0,1 mol/l; $I_0 = 4,15$ mW/cm²; $\lambda = 340\text{--}380$ nm; Φ -Werte aus sauerstofffreien Messungen, da die Polymerisation erst nach Verbrauch des Sauerstoffs in der Schicht einsetzt.

In Abb. 5 sind für zwei Photoinitiatoren die Konzentrationsvariationen dargestellt. Zu erwarten ist nach den Gl. (6) und (8), daß mit steigender Initiatorkonzentration ein Grenzwert für eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird. Deutlich erkennt man jedoch an beiden Systemen, daß für beide Initiatoren eine optimale Konzentration existiert, dessen Lage unabhängig von den Inhibierungsbedingungen (Vernetzung unter Luft bzw. inerten Bedingungen) ist.

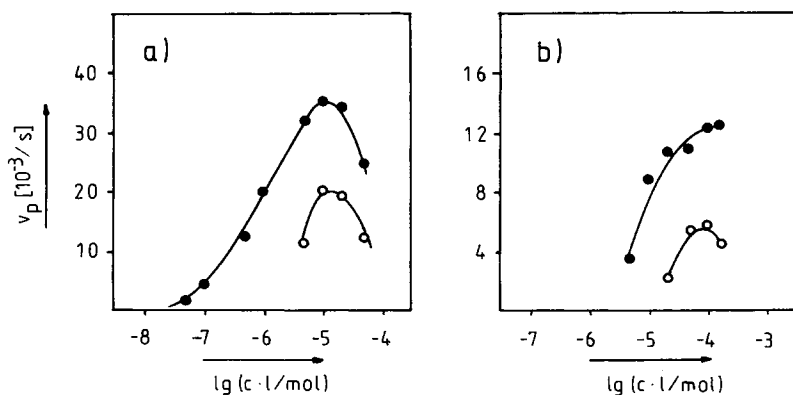


Abb. 5. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Initiators; Siliconacrylat **1a**; $I_0 = 3,27$ mW/cm²; $\lambda = 340\text{--}380$ nm; Initiator: (a) TMBP, (b) BIPE; (○) Messung unter Luftatmosphäre, (●) Messung bei 20 hPa.

Nach den Gl. (6) und (8) wird v_p jedoch nicht unmittelbar durch die Initiatorkonzentrationen bestimmt, sondern durch die Extinktion E . Trägt man daher v_p gegen E auf, findet man, daß die höchste Vernetzungsgeschwindigkeit für beide Initiatoren bei einer Extinktion von 0,3–0,6 erreicht wird (vgl. Abb. 7). Diese experimentellen Werte stimmen gut mit dem theoretischen Wert von $E = 0,43$ überein, der als optimale Extinktion für photochemische Reaktionen in festen Schichten bzw. ungeführten Systemen erhalten wird, wenn man die Lichtausnutzung und den Absorptionsgradienten optimiert³.

Aus Abb. 6 folgt somit zwangsläufig, daß man nur in einem bestimmten Extinktionsbereich v_p gegen Φ auftragen kann, ohne daß die Ergebnisse verfälscht werden. Tab. 3 zeigt die Extinktionen der Schicht ($d = 0,063$ cm) bei 365 nm (Hauptemissionswellenlänge der Meßanordnung) unter den in den Abb. 3 und 4 angegebenen Bedingungen. Deutlich erkennt man, daß bei dem

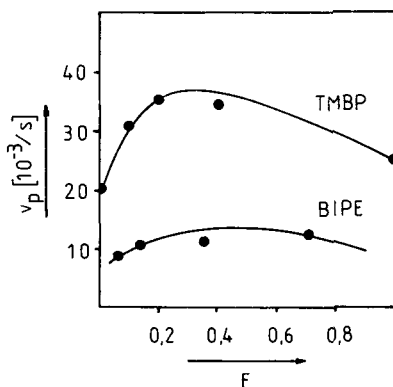


Abb. 6. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Schichtextinktion; Siliconacrylat **1a**; $I_0 = 3,27$ mW/cm²; $\lambda = 340-380$ nm; Messung bei 20 hPa; Extinktion bei 365 nm; $d = 0,63$ mm.

System **1a**/Initiator und bei der verwendeten Konzentration im Bereich der optimalen Extinktion gearbeitet wurde. Bei dem System **1b**/Initiator wird jedoch die optimale Extinktion bei TMBP deutlich überschritten und im Fall von **I 184** unterschritten. Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt noch einmal die Abb. 3 und 4, so wird verständlich, daß die Systeme **1b**/TMBP und **1b**/**I 184** nicht auf der Geraden liegen.

Will man die verschiedensten Initiatoren hinsichtlich ihrer Initiierungseffektivität vergleichen, so wird es erforderlich, bei gleichen Extinktionen zu arbeiten oder die Ergebnisse auf η_{abs} zu normieren. Bei einem Licht- bzw. Monomere exponenten von 1 (vgl.⁴⁻⁶) vereinfacht sich dann Gl. (6) zu Gl. (9).

$$v_p = k''(x) \cdot [M] \cdot \Phi \cdot f \cdot I_0 \cdot \eta_{\text{abs}} \quad (9)$$

Normiert man v_p auf den absorbierten Lichtanteil (bzw. arbeitet man unter konstanten Absorptionsverhältnissen) und bezieht sich auf einen inneren

Tab. 3. Extinktion der Photoinitiatoren bei 365 nm und einer Schichtdicke von 0,63 mm unter den in Abb. 3 und 4 angegebenen Konzentrationen.

Initiator	E	
	$5 \cdot 10^{-2}$ mol/l	10^{-1} mol/l
BIPE	0,35	0,70
α -PhB	0,07	0,14
BBE	0,35	0,70
BGK	0,29	0,58
BDMK	0,39	0,78
TMBP	0,65	1,30
I 184	0,035	0,07

Standard v_{p1} (z. B. BIPE), kann man aus Gl. (9) Gl. (10) erhalten. Mit Hilfe dieser Beziehung ist man in der Lage, relative Initiierungseffizienzen (bezogen auf den Initiator 1) zu ermitteln.

$$(v_{p1} + v_{p2})/v_{p1} = 1 + f_2 \Phi_2/f_1 \Phi_1 \quad (10)$$

In Abb. 7 sind für die einzelnen Photoinitiatoren die Abhängigkeiten nach Gl. (10) dargestellt. Verwendet wurden die Quantenausbeuten im sauerstofffreien Medium, unter der Annahme, daß die Vernetzungsreaktion erst dann einsetzt, wenn der Sauerstoff in der Schicht verbraucht ist. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß BDMK und TMBP von der Geraden abweichen. Da bei einer konstanten Lichtabsorption gearbeitet wurde, kann dieser Effekt nur durch unterschiedliche Initiierungseffektivitäten erklärt werden.

Bei der Photolyse der Initiatoren wird stets das Benzoylradikal gebildet (Ausnahme TMBP; vgl. Tab. 2 und Gl. (7)). Initiiert das Benzoylradikal allein, so sind keine Initiierungsunterschiede zu erwarten. Die Initiierungsunterschiede können nur mit der initiierenden Wirkung der Radikale X^\bullet erklärt werden. So ist aus¹⁶ bekannt, daß das Dimethoxybenzylradikal (gebildet aus BDMK) etwa gleich schnell mit olefinischen Bindungen ($k = 2,5 \cdot 10^5$ l/(mol · s) für Methylmethacrylat) reagiert wie das Benzoylradikal ($2,5 \cdot 10^5$ l/(mol · s) für Methylmethacrylat¹⁶; $5 \cdot 10^5$ l/(mol · s) für Acrylat¹⁷). Von

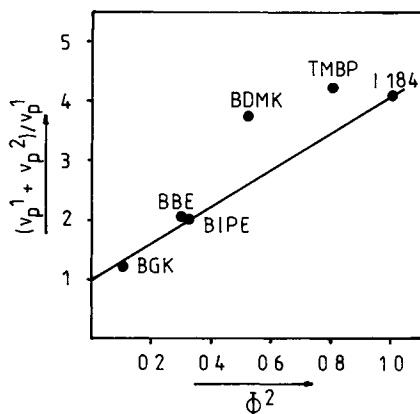


Abb. 7. Auftragung der v_p -Werte nach Gl. (10) gegen die Quantenausbeute der Initiatoren; Siliconacrylat **1a**; v_p -Werte unter Luft; $v_{p,1}$ = Wert für BIPE; $I_0 = 3,27 \text{ mW/cm}^2$; $\lambda = 340\text{--}380 \text{ nm}$; $E = 0,35$; $\eta_{\text{abs}} = 0,55$; alle Werte unter Luft; Φ -Werte aus sauerstofffreien Messungen.

monosubstituierten Benzylradikalen* (gebildet z. B. aus BIPE) sollten dagegen die Werte zwischen 10^5 und $10^2 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ liegen¹⁸. Diese Schlußfolgerungen stehen auch mit Daten von¹⁹ in Einklang, nach denen bei BDMK beide Radikale etwa doppelt so schnell durch Olefine gelöscht werden wie im Fall von BIPE. Betrachtet man diese Aspekte, so folgt, daß im Fall von BDMK effektiv zwei Radikale die Vernetzung initiieren können. Die Initiierungseffektivität ist damit fast doppelt so groß wie die von BIPE. Die experimentellen Befunde (vgl. Tab. 4) stimmen somit gut mit den theoretischen Erwartungen überein.

Auch von dem Phosphinoxid TMBP ist bekannt, daß beide photolytisch erzeugten Radikale gut mit Doppelbindungen reagieren ($k = 3,5 \cdot 10^7 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ für das Phosphoroxylradikal²⁰). Dementsprechend sollte man eine dem BDMK entsprechende Initiierungseffizienz erwarten. Man findet jedoch Werte, die zwischen BDMK und BIPE liegen. Scheinbar ist in diesem Fall der Reaktivitätsunterschied so groß, daß nur das Phosphoroxylradikal die Vernetzung initiiert und das Aroylradikal nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Aus den Abb. 1 und 2 kann man erkennen, daß der Polymerisationsprozeß nach einer Inhibierungszeit t_i einsetzt und daß ein Grenzzumatz erreicht wird. Die Inhibierungszeit und der Grenzzumatz x_∞ sind direkt von der eingestrahlten Lichtintensität sowie vom verwendeten Initiator abhängig (vgl. Tab. 1). Da

* Addition bzw. Desaktivierung.

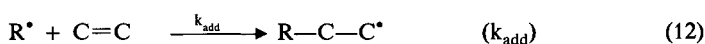
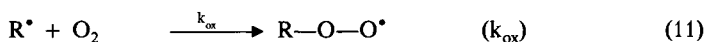
Tab. 4. Initiierungseffizienzen der Photoinitiatoren bestimmt nach Gl. (10), für Siliconacrylat 1a; $I_0 = 3,27 \text{ mW/cm}^2$; $\eta_{\text{abs}} = 0,55$ bei 365 nm.

Initiator	[Initiator] (10^{-2} mol/l)	f
BIPE	5,0	1,0
BBE	5,0	1,1
BGK	6,0	0,7
BDMK	4,5	1,7
TMBP	2,7	1,3
I 184	50,0	1,0
α -PhB	— ^a	7,3 ^b

^a Eine Extinktion von 0,35 bzw. $\eta_{\text{abs}} = 0,55$ kann aus Löslichkeitsgründen nicht erreicht werden.

^b Bestimmt nach $(v_{p,1}/\eta_{\text{abs},1} + v_{p,2}/\eta_{\text{abs},2})/v_{p,1}/\eta_{\text{abs},1}$; Werte aus Tab. 2 und Tab. 3. Index 1: Wert für BIPE, Index 2: Wert für α -PhB.

die Photopolymerisation unter Luftatmosphäre durchgeführt wurde, ist für die Lichtintensitätsabhängigkeit die Radikalabfangreaktion des Sauerstoffs verantwortlich. Erst wenn der gesamte Sauerstoff verbraucht ist, kann die Polymerisation einsetzen (vgl. Gl. (11) und (12)). Diese Zeit entspricht der Inhibierungszeit t_i (Gl. (1)).



$K_{\text{ox}} = 5 \cdot 10^8 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})^{21}$ bzw. $3 \cdot 10^8 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})^{17}$; $k_{\text{add}} = 5 \cdot 10^5 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ (für Acrylatmonomere¹⁷).

In Abb. 8 sind für zwei Photoinitiatoren die Abhängigkeiten t_i gegen I_0 bzw. gegen $[O_2]$ dargestellt. Kennt man η_{abs} und Φ , kann man nach Gl. (1) aus den Anstiegen t_i gegen $1/I_0$ bzw. t_i gegen $[O_2]$ ebenfalls relative Initiierungseffizienzen bestimmen. Die Ergebnisse der Effizienzenbestimmung sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Deutlich erkennt man, daß nach diesen Bestimmungsmethoden α -Phenylbenzoin die beste Initiierungseffektivität besitzt. Der f-Wert ist bis zu einem Faktor 10 größer als der von BIPE. Ein formaler Fehler ist auszuschließen, da auch durch eine Abschätzung des f-Wertes nach Gl. (10) (Korrektur der v_p -Werte durch η_{abs}) ein analoger hoher Wert erhalten wird (vgl. Tab. 4). Die

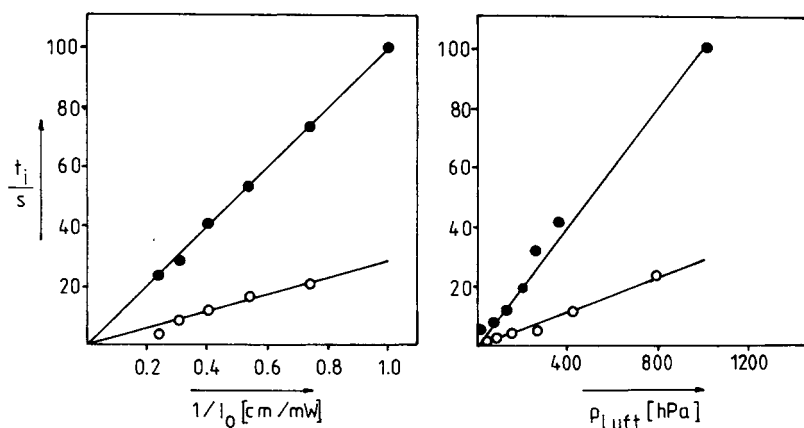


Abb. 8. Auftragung der Inhibierungszeit gegen die reziproke Lichtintensität ($p_{\text{Luft}} = 1023 \text{ hPa}$) bzw. den äußeren Luftdruck ($I_0 = 1,0 \text{ mW/cm}^2$); Siliconacrylat **1a**; [Initiator] = $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$; $\lambda = 340\text{--}380 \text{ nm}$; Initiator: (●) BIPE, (○) TMBP.

Tab. 5. Initiierungseffizienzen der Photoinitiatoren, bestimmt über die Inhibierungszeit, für Siliconacrylat **1a**, [Initiator] = $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

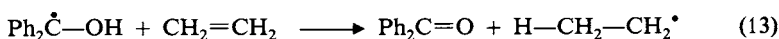
Initiator	f^a (über I_0)	f (über p_{Luft})
BIPE	1,0	1,0
BGK	0,5	0,5
BDMK	2,0	1,7
TMBP	0,9	0,74
α -PhB	9,9	5,8

^a Bestimmt mit den Φ -Werten unter Luftsauerstoff.

Abstufungen zwischen BIPE und BDMK entsprechen den Erwartungen. Entgegen den theoretischen Betrachtungen findet man jedoch bei dem Phosphinoxid TMBP nur Werte, die in der Größenordnung von BIPE liegen.

Vergleicht man die Additionskonstanten der Benzhydrylradikale an Acrylatgruppen ($10^3 \text{ l/(mol} \cdot \text{s)}$)²², gebildet aus α -Phenylbenzoin) mit denen der α -Isopropoxybenzylradikale (gebildet aus BIPE), sollte man erwarten, daß die Initiierungseffektivität von α -PhB der von BIPE entspricht. Tatsächlich findet man jedoch gerade für α -PhB nach beiden Methoden die höchste Initiierungseffizienz. Erklärbar ist diese Beobachtung nur mit der von Braun²³ beschrie-

benen Initiierungsmöglichkeit durch Benzhydrolradikale, wonach der initiierende Schritt durch eine Wasserstoffübertragung erfolgen kann (vgl. Gl. (13).



Wirkt Sauerstoff als echter Inhibitor, sollte nach der Inhibierungsphase die Reaktion ungehindert bis zu einem systembedingten Grenzumsatz ablaufen. Aus Tab. 2 ist jedoch ersichtlich, daß der Grenzumsatz stark von der Lichtintensität und vom Initiator abhängig ist. Weiterhin beobachtet man an der Oberfläche einen öligen Film.

Da es möglich ist, unter inerten Bedingungen bzw. bei höheren Lichtintensitäten die Vernetzung erneut zu initiieren, sind die Monomereinheiten nicht verbraucht. So erhält man bei einer Reinitiierung unter inerten Bedingungen analoge Grenzumsätze wie bei einer Vernetzung, welche von Anfang an unter Argon initiiert wurde (vgl.⁵). Nahezu quantitative Umsätze der Monomereinheiten erhält man nur unter inerten Bedingungen (Tab. 6). Der Einfluß der Lichtintensität auf die Grenzumsätze ist hier wesentlich geringer (Abb. 9). Der ölige Film an der Oberfläche verschwindet nur vollständig unter inerten Bedingungen. Der ölige Film besteht somit aus unvernetztem Siliconacrylat.

Aus diesen Darstellungen folgt, daß eine vollständige Netzbildung unter Luftatmosphäre durch Sauerstoff stark behindert wird, die Monomereinheiten jedoch unverändert aktiv sind. Erklären kann man diese Tatsache nur dadurch, daß auf Grund der experimentellen Bedingungen Sauerstoff von

Tab. 6. Einfluß des Luftdrucks auf die x_∞ -Werte und auf die Reaktionsgeschwindigkeit, für Siliconacrylat **1a**; $\eta_{\text{abs}} = 0,55$; $I_0 = 3,27 \text{ mW/cm}^2$.

Initiator	1 023 hPa		20 hPa	
	v_p	x_∞	v_p	x_∞
BGK	1,0	10	10,6	83
BIPE	4,4	36	9,2	70
BBE	4,6	38	12,3	91
BDMK	12,0	63	18,7	90
I 184	13,7	69	25,4	97
TMBP	14,3	82	30,6	100

der Oberfläche aus ständig in das System eindiffundieren kann. Die Vernetzung findet nur in tieferen Schichten statt. An der Grenzschicht Luft/Silicon wird der Vernetzungsprozeß ständig inhibiert. Ein Einbau von Sauerstoff in

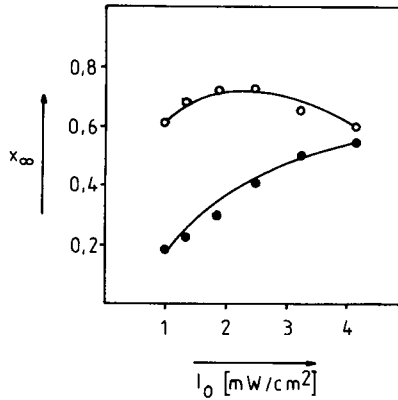


Abb. 9. Abhängigkeit des Grenzsatzes von der Lichtintensität; Siliconacrylat **1a**/BIPE; [BIPE] = $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l; $\lambda = 340-380$ nm; (●) bei 20 hPa, (○) unter Luft.

eine Kette analog einer Telomerisierung²⁴ ist durch die Möglichkeit der Reinitierung auszuschließen. Im folgenden soll nun versucht werden, den Prozeß kinetisch zu modellieren.

Die Polymerisation kann, wie oben bereits diskutiert, nur dann einsetzen, wenn folgende Beziehung gilt (vgl. auch²⁵):

$$k_{\text{add}} \cdot [R^*] \cdot [M] \geq k_{\text{ox}} \cdot [R^*] \cdot [O_2] \quad (14)$$

Da der Sauerstoff ständig in die Schicht eindiffundiert, ist ab einer bestimmten Eindringtiefe die Beziehung (14) nicht mehr erfüllt; alle photochemisch gebildeten Radikale werden durch Sauerstoff abgefangen, und es gilt Gl. (15).

$$\Phi \cdot I_{\text{abs}} = k_{\text{ox}} \cdot [R^*] \cdot [O_2] \quad (15)$$

Die Konzentration des Sauerstoffs in der Schicht kann mit Hilfe der Diffusionsgeschwindigkeit (v_{diff}) ermittelt werden.

$$v_{\text{diff}} = d[O_2]/dt = -D \cdot q/V \cdot d[O_2]/dl \quad (16)$$

V — Volumen; q — Oberfläche der Probe; D — Diffusionskoeffizient; l — Diffusionsstrecke.

Gilt das erste Ficksche Gesetz ($d[O_2]/dl = \text{const}$; experimentell verwirklicht, solange durch Abreaktion die Konzentration des Sauerstoffs in der unteren Schicht Null bleibt) folgt aus Gl. (16):

$$[O_2] = D \cdot q/V \cdot [O_2]_0/l \quad (17)$$

bzw. aus (15) und (17):

$$\Phi \cdot I_{\text{abs}} = k_{\text{ox}} \cdot [R^*] \cdot D' \cdot q \cdot [O_2]_0/l \quad (18)$$

$$\Phi \cdot I_{\text{abs}} \sim 1/l \sim 1/V' \sim 1/n \sim 1/(1 - x_{\infty}) \quad (19)$$

Diese Gleichung zeigt, daß das Produkt aus Quantenausbeute und Lichtintensität indirekt proportional der Diffusionsstrecke l ist. Ordnet man dieser Strecke l eine Volumeneinheit V' mit n Molekülen zu, in der keine Polymerisation stattfindet, verringert sich dadurch der maximale Umsatz um die Molzahl n . Die maximale Molzahl, die zur Polymerisation zur Verfügung steht, verringert sich um die Anzahl n , das heißt, das Produkt $\Phi \cdot I_{\text{abs}}$ ist proportional $1/n$ bzw. $1/(1 - x_{\infty})$.

Trägt man I_0 gegen $1/(1 - x_{\infty})$ auf, erhält man für die meisten Photoinitiatoren die geforderte lineare Abhängigkeit (Abb. 10). Auch Auftragen von Φ gegen $1/(1 - x_{\infty})$ bringt zum Ausdruck, daß die Annahmen, die zur Gl. (18) führen, weitestgehend erfüllt sind (Abb. 11).

Im Fall von BGK und α -PhB ist die Quantenausbeute der Initiatorphotolyse sehr klein, daher wird O_2 bis zur Unterlage vordringen, und die Bedingung $[O_2] = 0$ ist in den unteren Schichten nicht mehr erfüllt, und es gilt das zweite Ficksche Gesetz. Der asymptotische Kurvenverlauf im Fall von BGK und α -PhB deutet darauf hin, daß das zweite Ficksche Gesetz gilt und die zeitlich örtliche Sauerstoffkonzentration hier durch das Fehlerintegral beschrieben werden kann.

Aus Gl. (18) folgt aber auch ein linearer Zusammenhang von $1 - x_{\infty}$ gegen die Sauerstoffkonzentration. Abb. 12 zeigt, daß dieser Zusammenhang im dargestellten Bereich (980–2500 hPa) erfüllt ist. Die Anstiege sind für die verschiedenen Lichtintensitäten konstant, ein Zusammenhang, der auch aus den Gl. (18) und (3) folgt. Die lineare Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration von der Größe $1 - x_{\infty}$ findet man jedoch nur im Überdruckbereich. Bei der Auftragung $1 - x_{\infty}$ gegen die O_2 -Konzentration im Bereich von 0–980 hPa findet man dagegen für alle Initiatoren ein nichtlineares Verhalten. Erklärbar ist dieser Effekt durch Veränderungen im Kettenabbruch (Wechsel der Kinetik von pseudoerster Ordnung zu zweiter Ordnung^{5,6}).

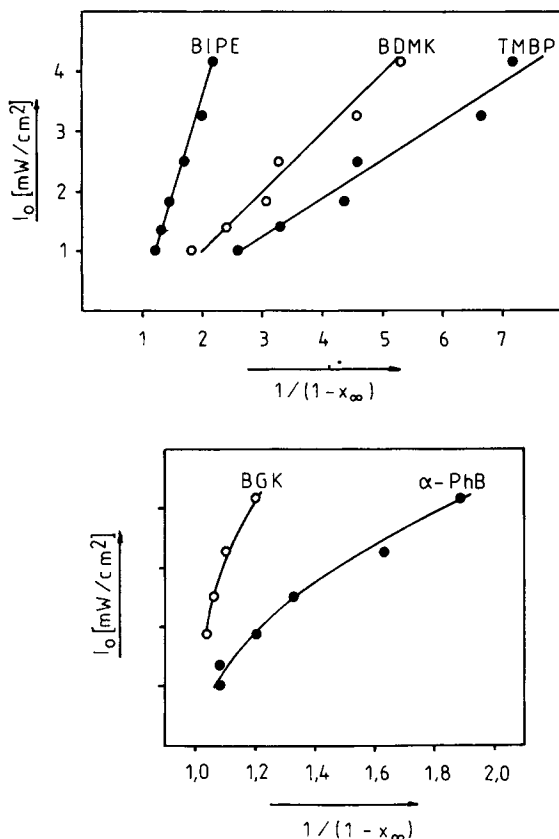


Abb. 10. Auftragung von I_0 gegen den Grenzumsatz nach Gl. (19); Siliconacrylat 1a; [Initiator] = $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l; $I_0 = 3,27$ mW/cm²; $\lambda = 340-380$ nm.

Sauerstoff wirkt stark inhibierend auf die Vernetzungsreaktion, beeinflusst die Größe des Grenzumsatzes und bestimmt auch den Abbruch der Kettenreaktion^{5,6}. Unter inerten Bedingungen werden bedeutend höhere Grenzumsätze erreicht als in einer Luftatmosphäre. Sauerstoff könnte somit auch zu anderen Netzwerkstrukturen führen, die sich z. B. in der Größe des Quellungsgrades (Maß für die Netzwerkdichte, vgl. Gl. (20)) widerspiegeln sollten:

$$\lg Q \sim -\lg v_B \quad (20)$$

(Q — Quellungsgrad; v_B = Netzwerkdichte).

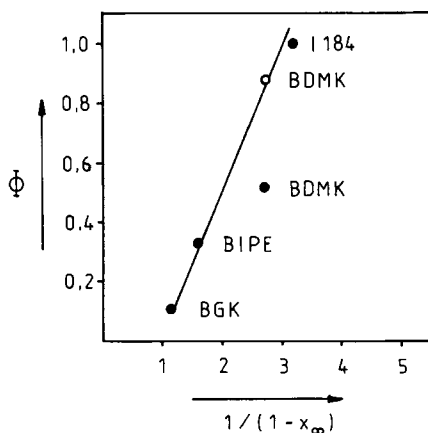


Abb. 11. Auftragung von Φ gegen den Grenzwert nach Gl. (19); Siliconacrylat 1a; $E = 0,35$ bei 365 nm; $\eta_{\text{abs}} = 0,55$; $I_0 = 3,27 \text{ mW/cm}^2$; $\lambda = 340-380 \text{ nm}$; (○) mit $f = 1,7$.

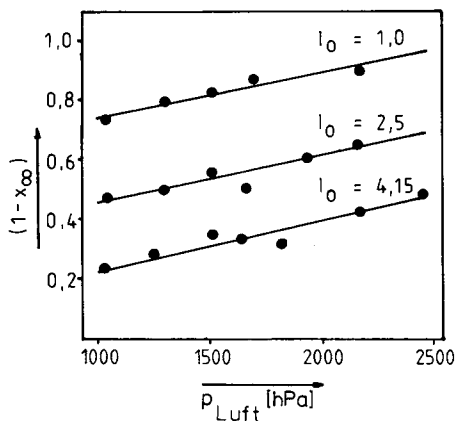


Abb. 12. Abhängigkeit des $(1-x_\infty)$ -Wertes vom äußeren Luftdruck nach Gl. (19); System 1a/BDMK; $[BDMK] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß unter Luft- und Inertbedingungen die Quellungsgrade identisch sind. Sauerstoff besitzt damit keinen Einfluß auf die Netzwerkdicke. Diese Aussage entspricht jedoch nur teilweise der Realität, da bei den Quellungsgradbestimmungen nur die vernetzten Schichten erfaßt werden. Der unvernetzte Film auf der Probenoberfläche (bei einer Vernetzung unter Luftatmosphäre) wird nicht berücksichtigt, da dieser im Quell-

mittel Toluol löslich ist. Man kann somit schlußfolgern, daß unter Einwirkung von Sauerstoff kein Netzwerkaufbau erfolgt. In den tieferen Schichten wurde der Sauerstoff dagegen in der Inhibierungsphase verbraucht, und es entsteht ohne Sauerstoff selbstverständlich das gleiche Netzwerk wie unter Argon. Dieses Ergebnis bestätigt noch einmal die Aussage, daß der Sauerstoff ab der Phasengrenze nahezu vollständig verbraucht wird und der Restsauerstoff scheinbar nur noch einen geringen Einfluß auf die Vernetzungsreaktion besitzt (wirkt jedoch noch auf den Kettenabbruch der Vernetzung^{5,6}).

Da nach den Ergebnissen der Quellungsgradmessungen in Inertgas- und Luftatmosphäre gleichartige Netzwerke aufgebaut werden, kann man schlußfolgern, daß in den Schichtbereichen, in der die Vernetzung abläuft, nahezu gleiche Polymerisationsbedingungen existieren wie unter Inertbedingungen.

Sauerstoff besitzt keinen Einfluß auf die Netzwerkdicke. In¹⁰ konnte jedoch gezeigt werden, daß die Lichtintensität nicht nur auf die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch auf die Netzwerkdicke einwirkt. Da Φ und I_{abs} über das Produkt $\Phi \cdot I_{\text{abs}}$ stets eine Einheit bilden, galt es zu klären, welche Wirkung der verwendete Photoinitiator auf die Netzwerkdicke ausübt.

In Abb. 13 ist eine Auftragung von Q gegen Φ für verschiedene Initiatoren dargestellt. Man erkennt, daß tatsächlich eine Abhängigkeit des Quellungsgrades von der Quantenausbeute der α -Spaltung besteht. Aus der Darstellung

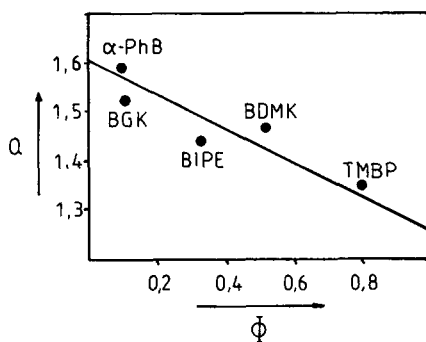


Abb. 13. Abhängigkeit des Quellungsgrades Q von der Quantenausbeute des eingesetzten Initiators; Bestrahlungszeit 15 min; $I_0 = 3,27 \text{ mW/cm}^2$; $\lambda = 340\text{--}380 \text{ nm}$; [Initiator] = $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

folgt weiterhin, daß dichtere Netzwerke bei einer hohen Startradikalkonzentration, d. h. bei einer hohen Photolysequantenausbeute, gebildet werden. Dieses Ergebnis stimmt somit mit den Ergebnissen der Lichtintensitätsvariation

überein¹⁰. Auch hier bewirkt eine Erhöhung der Lichtintensität eine hohe Startradikalkonzentration und damit eine Erhöhung der Netzwerkdicke.

Die Autoren danken dem Chemiewerk Nünchritz für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten.

- ¹ U. Müller, H.-J. Timpe, H. Rösler, *Plaste Kautsch.* **34** (1987) 183
- ² H.-J. Timpe, R. Wagner, U. Müller, *Adhäsion* **29**(10) (1985) 28
- ³ U. Müller, H.-J. Timpe, *Kautsch. Gummi, Kunstst.* **41** (1988) 1131
- ⁴ U. Müller, B. Strehmel, J. Neuenfeld, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **10** (1989) 539
- ⁵ U. Müller, S. Jockusch, H.-J. Timpe, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **30** (1992) 2755
- ⁶ U. Müller, H.-J. Timpe, J. Neuenfeld, *Eur. Polym. J.* **27** (1991) 621
- ⁷ DE-OS 2420474 (1975), Bayer AG, Erf.: H. Müller, H. J. Traenckner, H. Habetz, H. Pelster, C. A. **84** (1976) 30676
- ⁸ S. F. Acree, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37** (1904) 2753
- ⁹ DE-OS 2232498 (1974), BASF AG, Erf.: E. Hickmann, C. A. **80** (1974) 82404
- ¹⁰ U. Müller, S. Jockusch, K.-G. Häusler, H.-J. Timpe, *Angew. Makromol. Chem.* **200** (1992) 61
- ¹¹ H.-J. Timpe, B. Strehmel, F.-H. Roch, K. Fritzsche, *Acta Polym.* **38** (1987) 238
- ¹² H. Baumann, U. Müller, D. Pfeifer, H.-J. Timpe, *J. Prakt. Chem.* **324** (1982) 217; H. Baumann, W. Lindenlaub, H.-J. Timpe, *J. Prakt. Chem.* **320** (1978) 825
- ¹³ P. J. Murray, *Naturkautschuk Technol.* **13**, Teil 2 (1982) 31
- ¹⁴ K.-G. Häusler, K. Hummel, K.-F. Arndt, H. Bartz, *Angew. Makromol. Chem.* **187** (1991) 187
- ¹⁵ S. Adam, H. Güsten, D. Schulte-Frohlinde, *Tetrahedron* **30** (1974) 4249
- ¹⁶ A. Merlin, J.-P. Fouassier, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **78** (1981) 267
- ¹⁷ U. Müller, S. Aguirre, *J. Prakt. Chem./Chem. Ztg.* **334** (1992) 603
- ¹⁸ H. Baumann, H.-J. Timpe, *Acta Polym.* **37** (1986) 309
- ¹⁹ J. P. Fouassier, P. Jacques, D. J. Lougnot, *J. Radiat. Curing* **10** (1983) 9
- ²⁰ T. Sumiyoshi, W. Schnabel, *Makromol. Chem.* **196** (1985) 1811
- ²¹ L. M. Dorfmann, *Nucleonics* **19** (1961) 54
- ²² W. Schnabel, *Photogr. Sci. Eng.* **23** (1979) 154
- ²³ D. Braun, K. H. Becker, *Makromol. Chem.* **147** (1971) 91
- ²⁴ G. V. Schulz, G. Henrici, *Makromol. Chem.* **18/19** (1956) 437
- ²⁵ C. Decker, A. D. Jenkins, *Macromolecules* **18** (1985) 1241