

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ РАДИКАЛОУТВОРЕННЯ В ФОТОПОЛІМЕРНІЙ КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ АЦЕТОФТАЛАТУ ЦЕЛЮЛОЗИ В ПРИСУТНОСТІ ПОЛІМЕРНОГО ПЕРЕКИСУ АЗЕЛАЇНОВОЇ КИСЛОТИ**

На сучасному етапі розвитку поліграфічної технології заслуговують на увагу фотополімерні композиції (ФПК) на основі складних змішаних ефірів целюлози [4, 10], які можна використовувати для виготовлення друкарських форм. У цих системах [5, 8] зшиваючими реагентами є мономери з двома віддаленими подвійними зв'язками. До складу композицій входять також фотосенсибілізатори, ініціатори, пластифікатори та в окремих випадках інші добавки.

Опубліковано значне число робіт [2, 8, 9, 11, 12], присвячених вивченню властивостей ФПК і друкарських форм на їх основі. Однак мало приділяється уваги дослідженню механізму фотохімічних процесів, які відбуваються при виготовленні фотополімерних друкарських форм (ФДФ).

Оскільки в літературі немає однозначного погляду на питання механізму радикалоутворення та ролі окремих компонентів у процесі фотополімеризації таких складних систем, якими є ФПК, то наша робота присвячена спробі вирішення деяких з цих завдань. В основі методики дослідження був покладений метод ЕПР.

Спектри ЕПР знімали радіоспектрометром РЭ-1301 при кімнатній температурі. Зразки опромінювали безпосередньо в резонаторі радіоспектрометра лампами ДРШ-500 і ПРК-4 в ампулах з молібденового скла. Вибір матеріалу ампул і умов проведення дослідів зумовлений намаганням наблизитись до умов виготовлення ФДФ. Об'єктами дослідження були плівки з ацетилцелюлози (АЦ), ацетофталату целюлози (АФЦ) з характеристиками: вільна кислотність — 1,8; вміст фталильних і ацетильних груп від-

повідно дорівнює 31,7 і 18,1 ( $\gamma_{\text{фт}}=68,0$ ;  $\gamma_{\text{ац}}=135,0$ ), ФПК на основі АФЦ, до складу якої крім АФЦ входить диметакриловий ефір етиленгліколю (ДМЕЕГ), бензоїн (Б), полімерний перекис азелаїнової кислоти (ППАзК) та інші добавки спеціального призначення. Плівки відливали з ацетонового або спирто-водно-ацетонового (у співвідношенні 2 : 1 : 3) розчинів.

Проведені дослідження показали, що опромінення плівок з АЦ і АФЦ протягом трьох годин не приводило до появи сигналу ЕПР, що узгоджується з даними роботи [2].

ФПК дає сигнал ЕПР вже після трихвилинного опромінення. Спектр ЕПР у цьому випадку (рис. 1) складається з п'яти еквідистантних компонентів з константою надтонкого розщеплення біля 20 e, що, очевидно, відповідає [1, 3] парамагнітним центрам ДМЕЕГ, який є однією зі складових частин ФПК. Таким чином, фотоперетворення, які відбуваються при опроміненні ФПК у процесі утворення ФДФ, проходять за вільнорадикальним механізмом.

Утворення вільних радикалів відбувається не за рахунок молекул складних ефірів целюлози, а за рахунок реакційноздатних компонентів ФПК, якими є ДМЕЕГ та інші. АФЦ бере участь в реакції утворення просторово-сітчастої структури через реакцію передачі ланцюга на АФЦ, яка відбувається як через вільні радикали ініціатора, так і за рахунок ростучих полімерних радикалів, що часто спостерігається при радикальній полімеризації [1] і привитій сополімеризації [6].

Введення полімерного перекису до складу ФПК приводить до прискорення процесу фотополімеризації, що в свою чергу зменшує час експонування у процесі виготовлення ФДФ. Прискорення процесу утворення зшитої структури можна пояснити особливістю будови полімерних перекисів, які в процесі фоторозкладу утворюють

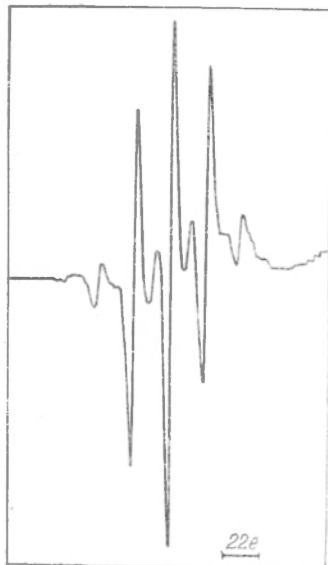


Рис. 1. Спектр ЕПР фото-полімерної композиції на основі АФЦ.

радикали, до складу яких входять ланки  $\text{—}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{—}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{—}\text{O—}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{—}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{—}$ , здатні не лише до реакції радикальної фотополімеризації, але і до реакцій блоксополімеризації з мономером ФПК. Утворення перекисних радикалів при УФ і видимому опроміненні може здійснюватись або за рахунок фотолізу молекул полімерного перекису, або шляхом передачі енергії через молекули інших речовин, наприклад бензоїну.

Для в'яснення ролі полімерного перекису в процесі фотоініціювання були досліджені такі подвійні системи: Б-ППАзК; Б-2,4,6-

тритретбутилфенол; ППАЗК-2,4,6-тритретбутилфенол і потрійна система: Б-ППАЗК-2,4,6-тритретбутилфенол. В системи 2,4,6-тритретбутилфенол вводився як парамагнітна мітка.

Якщо при опроміненні системи утворюються короткоживучі первинні активні радикали, то вони повинні провзаємодіяти з молекулами «мітки» з утворенням стабільних продуктів радикального типу — фенокисільних радикалів, які легко фіксуються радіоспектрометром.

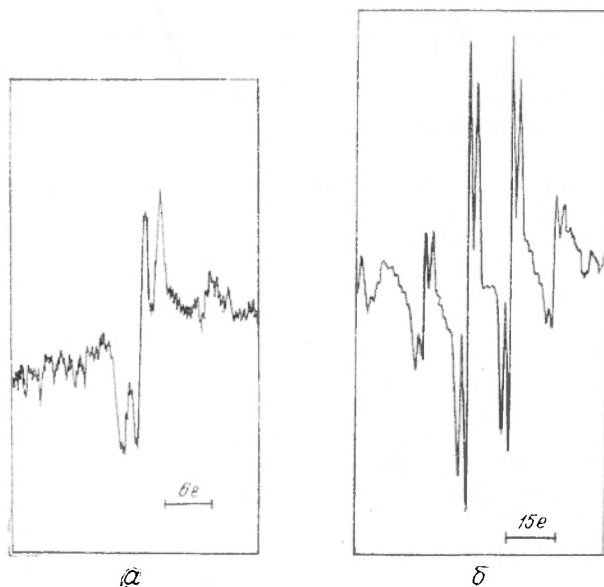


Рис. 2. Спектр ЕПР, одержаний УФ-опроміненням суміші:  
*a* — Б-ППАЗК-2,4,6-тритретбутилфенол; *б* — ППАЗК-2,6-дитретбутил-4-метилфенол.

У перших трьох системах опромінення зразків протягом 1,5—2 год не привело до утворення сигналу ЕПР. І лише в потрійній системі (ППАЗК-Б-«мітка») опромінення вже протягом 10—12 хв привело до появи сигналу ЕПР. Спектр ЕПР є погано розділений триплет з константою надтонкого розщеплення близько 1,8 е. Такий сигнал належить 2,4,6-тритретбутилфенокисільному радикалові і зумовлений взаємодією неспареного електрона з двома протонами мета—положення кільця (рис. 2, *a*). Розмиту надтонку структуру одержаного сигналу ЕПР можна пояснити тим, що запис проводився на повітрі, а не у вакуумованих ампулах.

Подібні результати одержали при введенні в систему іншої парамагнітної «мітки» — 2,6-дитретбутил-4-метилфенолу. При цьому виникає сигнал, викликаний радикалом 2,6-дитретбутил-4-метилфенокисилом. Спектр ЕПР складається із квадруплетів (зі співвідношенням інтенсивностей 1 : 3 : 3 : 1), триплетів (співвідношення

інтенсивностей 1:2:1) з константами надтонкого розщеплення близько 11,7 і 1,8  $e$  відповідно, що ілюструється рис. 2, б. Очевидно, нестабільні активні радикали перекису відривають атом водню від молекул «мітки» з утворенням зафіксованих нами феноксильних радикалів. Подібних реакцій не спостерігається в системах ППАЗК-Б, ППАЗК-«мітка», що, напевно, зумовлено тим, що при збудженні молекул бензоїну квантами ультрафіолетового світла не утворюються вільні радикали, а відбувається лише перехід бензоїну зі синглетного в триплетний стан [7].

Таким чином, наявність сигналу ЕПР в системах ППАЗК-Б-«мітка» свідчить про радикальний механізм фотолізу полімерного перекису. Бензоїн в умовах досліду, очевидно, відіграє роль фотосенсибілізатора. При взаємодії збудженої молекули бензоїну з молекулами полімерного перекису може відбуватися передача енергії з утворенням первинних перекисних радикалів, які можуть викликати процес полімеризації. При відсутності таких акцепторів енергії відбувається дезактивація молекул бензоїну без хімічних перетворень.

Отже, системи бензоїн—полімерний перекис будуть більш ефективними ініціаторами фотохімічних перетворень, ніж окремо кожен з компонентів. Фотополімеризація ДМЕЕГ, ініційована сумішшю полімерного перекису з бензоїном, відбувається в два рази швидше, ніж в присутності лише самого бензоїну.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., «Наука», 1966.
2. Вирник Р. Б., Ершов Ю. А. О взаимодействии парамагнитных центров при термо- и светостарении привитых сополимеров целлюлозы.— В сб.: Химия и технология производных целлюлозы. Владимир, 1971.
3. Инграм Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. М., ИЛ, 1961.
4. Коваленко Б. В. [и др.]. Фотополімерные формы на основе щелочерастворимых эфиров целлюлозы.— «Полиграфия», 1972, № 1.
5. Коваленко Б. В. [та ін.]. Про доцільність введення двох зшиваючих реагентів у фотополімерну композицію на основі ефірів целюлози.— «Поліграфія і видавнича справа», 1971, № 7.
6. Ландышева В. А. [и др.]. Изучение некоторых особенностей механизма привитой сополимеризации акриловых мономеров и ацетата целлюлозы.— В сб.: Химия и технология производных целлюлозы. Владимир, 1971.
7. Мак-Глини С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М., «Мир», 1972.
8. Ратовская А. А. [и др.]. Фотополімеризующие составы для форм высокой печати.— В сб.: Механические свойства конструкционных полимерных материалов при эксплуатации в различных средах. Львов, 1972.
9. Садыков М. У., Азизов У. А., Усманов Х. У.— В сб.: Структура и модификация хлопковой целлюлозы. Ташкент, 1966.
10. Снігур В. Д., Свирида Є. В. Дослідження в галузі виготовлення фотополімерних друкарських форм на основі ефірів целюлози.— «Поліграфія і видавнича справа», 1966, № 2.
11. Хамидов Д. С. [и др.]. Исследование методом ЭПР образования свободных радикалов при  $\gamma$ -облучении хлопковой целлюлозы и ее производных.— «Высокомолекулярные соединения», 1972, № 4.
12. Florin R. E., Wall Z. A., J. Polymer Sci., A 1, 1163, 1963.

*O. S. YAKHIMOVITCH*

**RADICAL FORMATION PROCESSES IN THE PHOTOPOLYMER COMPOSITION  
ON THE BASE OF CELLULOSE ACETOPHTALAT IN THE PRESENCE  
OF AZELAIC ACID POLYMER PEROXIDE**

**S u m m a r y**

It is stated that the formation of radicals is possible in the photopolymer composition exposed to ultra-violet light. Azelaic acid polymer peroxide FPK photopolymerization and photodestruction take place according free radical mechanism. Benzoin-polymer peroxide system initiates photochemical changes twice as faster than benzoin does.

---