

УДК 655.255

*А. Р. БАБИЧ, Е. Т. ЛАЗАРЕНКО, канд. техн. наук,
Р. П. МАРКІВСЬКА, канд. хім. наук*

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ФОТОМОНОМЕРІВ УПІ МЕТОДОМ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ

Рідкі світлочутливі матеріали (фотомономери УПІ) широко застосовуються для виготовлення друкарських форм високого і типофсетного друку газетної, книжкової та бланкової продукції, що підвищує продуктивність праці цих полімерних виробів [4].

Головні компоненти фотомономерів УПІ: олігоєфіракрилати, мономери (наприклад, метилметакрилат), фотосенсибілізатори (наприклад, бензоїн, метиловий ефір бензоїну, В-1 та ін.) [2].

При фотохімічному формуванні виробів надзвичайно важливо знати механізм і кінетику переходу олігомер-високополімер, оскільки без цього неможливе раціональне управління процесом фотополімеризації, створення оптимальних фотополімеризуючих композицій та технологічних режимів фотоотвердження для отримання виробів (друкарських форм) з заданими властивостями.

Класичні методи кінетичних досліджень, які використовувались для одержання лінійних полімерів, непридатні для вивчення перетворень, що відбуваються при утворенні просторовосітчастої структури полімеру.

Нерозчинність цих полімерів зумовлює необхідність застосування таких методів дослідження кінетики процесу полімеризації, як: ІЧ-спектроскопія, термометрія, дилатометрія, ЄПР, метод електропровідності тощо [1, 3, 5].

Ми вивчаємо кінетику фотополімеризації фотомономерів УПІ методом ІЧ-спектроскопії. Для дослідження впливу і кількості фотосенсибілізатору на ступінь фотохімічних перетворень фотомономерів УПІ використовували композиції на основі олігоєфіракрилату МДФ-2 (до 100%), метилметакрилату (15%) з застосуванням як фотосенсибілізаторів: бензоїну (Б), метилового ефіру бензоїну (МЕБ) та В-1 (НДР).

Фотомономером УПІ заповнювали кювету з фтористого кальцію і діяли на нього актинічним випромінюванням з енергетичною освітленістю ($5,54 \cdot 10^{-3}$ Вт/см²), виміряним за допомогою радіаційного термоелемента. ІЧ-спектри поглинання записували на спектрофотометрі ИКС-14А з призмою з хлористого натрію в межах 1800—1300 см⁻¹.

Обговорення результатів. На рис. 1 показаний ІЧ-спектр поглинання для однієї з фотоотверджуючих композицій. Спостерігається

п'ять смуг поглинання. Перша, найбільш інтенсивна з максимумом інтенсивності при 1728 см^{-1} , відповідає валентним коливанням $\text{C}=\text{O}$ груп. Смуги з максимумом поглинання 1602 см^{-1} та 1580 см^{-1} відносяться до валентних коливань $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку в бензольному ядрі. Їх інтенсивність у процесі фотополімеризації незначно змінюється. Інтенсивна смуга поглинання з максимумом

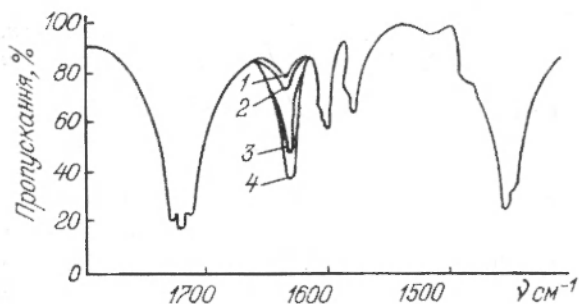


Рис. 1. ІЧ-спектр фотомономеру УПІ на різних стадіях опромінювання (концентрація Б 1,0%).
Час опромінювання, хв.: 4 — 0,0; 3 — 1,5; 2 — 3,5; 1 — 6,5.

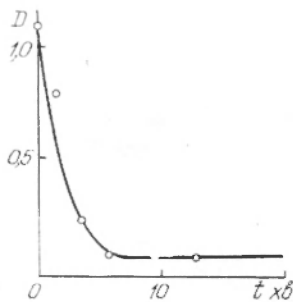


Рис. 2. Кінетика перетворення подвійних зв'язків фотомономеру УПІ (концентрація Б — 1,0%).

при 1448 см^{-1} зв'язана з деформаційними коливаннями CH_2 -груп. Інтенсивність її також не змінюється. Смуга поглинання з максимумом при 1638 см^{-1} віднесена до валентних коливань $\text{C}=\text{C}$

Вплив виду та кількості фотосенсибілізатору на глибину фотополімеризації фотомономерів УПІ

Фотосенсибілізатор	Концентрація ФС (масовий вміст, %)	Оптична щільність поглинання $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку після експонування	Коефіцієнт стандартизації	Оптична щільність полоси поглинання CH_2 груп	Зведена оптична щільність смуги поглинання	Час практично повної фотополімеризації, хв
Бензоїн	0,3	0,206	1,13	0,77	0,15	5
	0,6	0,207	1,43	0,70	0,14	5
	0,9	0,181	1,54	0,65	0,11	5
	1,5	0,15	1,25	0,80	0,19	6
	1,8	0,251	2,21	0,45	0,11	5
МЕБ	0,3	0,13	1,05	0,92	0,12	5
	0,6	0,09	0,72	1,39	0,11	6
	0,9	0,18	0,79	1,26	0,23	4
	1,2	0,11	0,70	1,43	0,16	2
	1,5	0,13	0,78	1,28	0,16	5
	1,8	0,13	0,68	1,47	0,19	2
	2,1	0,16	1,07	0,93	0,15	7
В-1 (НДР)	0,3	0,206	1,13	0,77	0,16	5
	0,6	0,180	0,96	1,04	0,19	3
	0,9	0,150	0,72	1,39	0,20	2
	1,2	0,185	0,97	1,03	0,20	2
	1,5	0,390	1,00	1,00	0,40	2
	2,1	0,710	0,57	1,75	0,20	2

зв'язку в МДФ-2 та метилметакрилату [7]. За зміною її інтенсивності в часі вивчали кінетику фотополімеризації.

Час фактично повної конверсії досліджених фотомономерів УПІ визначали за графіками залежності оптичної щільності смуги поглинання $C=C$ -зв'язку від часу опромінення (рис. 2). Найбільш інтенсивно смуга $C=C$ -зв'язку змінюється у перший період процесу фотополімеризації, а далі практично залишається сталою. Навіть після значного часу експонування (20 хв) інтенсивність її не змінюється, що, напевно, зумовлено наявністю подвійних зв'язків $C=C$ у зшитих макромолекулах.

Відносна оцінка кількості подвійних зв'язків, які залишились у зразку, здійснюється методом внутрішнього стандарту, для чого використовується смуга поглинання деформаційних коливань CH_2 -груп з максимумом при 1448 см^{-1} .

Як бачимо з таблиці, найбільш висока швидкість фотополімеризації досягається в присутності фотосенсибілізатора В-1 (НДР). Фотосенсибілізатори МЕБ та Б майже однакові за ступенем фотоперетворень, якого вони досягають. Оптимальний масовий вміст досліджених фотосенсибілізаторів — 0,9—1,2%, що збігається з дослідженнями праці [6].

Список літератури: 1. *Анісімова С. В.* та ін. Світлочутливість фотополімерів. — «Поліграфія і видавнича справа», 1972, № 8. 2. *Бабич А. Р.* и др. Светочувствительная композиция для изготовления печатных форм. Авт. свидетельство СССР, № 255773. — «Бюллетень изобретений», 1969, № 33. 3. *Берлин А. А.* и др. Полиэфиракрилаты. М., «Наука», 1967. 4. *Бернацек В. В.* и др. Печатные формы из фотомономеров УПИ. — «Полиграфія», 1972, № 2. 5. *Гладышев Г. П., Попов В. А.* Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., «Наука», 1974. 6. *Лазаренко Э. Т.* и др. Влияние фотосенсибилизатора на свойства фотомономеров УПИ и печатных форм. — «Полиграфія», 1975, № 1. 7. *Чулановский В. М.* Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ. Л., «Химия», 1969.

A. R. BABICH, E. T. LAZARENKO, R. F. MARKOVSKA

THE RESEARCH OF KINETICS OF PHOTOPOLYMERS OF PHOTOMONOMERS OF UPI BY METHODS IK-SPECTROSCOPY

Summary

The article states the research of the influence of type and quantity of photosensibilizer on the depth of photomonomers conversion by UPI method of IK-spectroscopy. Optimal concentrations of the studied photosensibilizers providing high photosensibility of UPI photomonomers have been chosen.