

Н.М.Цуца, Р.І.Мервінський, Я.П.Ковальський, Г.О.Маршалок

НОВІ МОНОМЕРИ ДЛЯ ФОТОПОЛІМЕРНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Фотополімерні матеріали (ФПМ) на основі фотополімеризаційноздатних композицій (ФПК), які одержують у процесі фотохімічного формування (ФХФ), широко використовуються у різних галузях промисловості, зокрема у поліграфічній — для виготовлення друкарських форм різних способів друку, фарб, лаків, клеїв УФ-отвердіння тощо [2]. Вони перспективні і як оптичні полімерні матеріали — для прецизійних технологій запису і тиражування інформації на оптичних дисках, голограмах тощо [8].

На даний час найпоширеніші для згаданих технологій олігомери метакрилового та уретанового ряду, зокрема олігоєфіракрилати [1], олігокарбонат (мет) акрилати [7], олігоуретанакрилати [3]. Однак більшість з цих матеріалів або компоненти для їх синтезу виробляються поза межами України, що звужує можливості використання їх в технологіях різного призначення.

А тому перспективними є мономери олігомерів, синтезовані науковцями університету «Львівська політехніка» [6]. Їх використання з метою одержання, на першому етапі, дослідно-промислового випуску

дозволить значною мірою вирішити сировинні та економічні проблеми.

Більшість ФПК — це багатокомпонентні системи, функціональне призначення їх складових різноманітне і залежить від вимог до фотополімерних виробів. Кількість та їх вибір для ФПК визначається насамперед заданим комплексом фізико-хімічних, фізико-механічних і експлуатаційних властивостей, сумісністю з іншими компонентами ФПК, низькою оптичною щільністю в області поглинання УФ-випромінювання фотополімеризаційною системою, малюю токсичністю та доступністю. Тому й надалі є актуальним синтез нових реакційноздатних ненасичених олігомерів та мономерів, дослідження їх властивостей з метою можливої заміни деяких традиційних компонентів у відомих ФПК, а також створення нових ФПК і ФПМ на їх основі різного призначення, у тому числі оптичних ФПМ.

Об'єктами досліджень стали нові мономерні акрилового та малеїнового ряду, фізико-хімічні характеристики яких наведені нижче:

Мономер	Формула	Молекулярна маса, М	Показник заломлення, n_D^{20}	Густина d_4^{20} , г/см ³
МММ—моноалілмалеїнат	$C_7H_8O_4$	156	1,4770	1,1868
ДАМ—діалілмалеїнат	$C_{10}H_{12}O_4$	196	1,4680	1,0750
ДАФ—діалілфталат	$C_{14}H_{14}O_4$	246	1,5180	1,1200
ММОЕМ—монометакрилоїлоксиетиловий ефір малеїнової кислоти	$C_{10}H_{12}O_6$	228	1,4808	1,2240
ДМОЕМ—диметакрилоїлоксиетиловий ефір малеїнової кислоти	$C_{16}H_{20}O_8$	340	1,4783	1,1633
ТМДА—тетраметилентидиакрилат	$C_{10}H_{14}O_6$	198	1,4563	1,0642
ОДЕДА—оксидиетиленакрилат	$C_{10}H_{12}O_5$	214	1,4602	1,1161
ДМДФП—диметакрилат оксидетильованого дифенілпропану	$C_{27}H_{32}O_6$	452	1,5472	1,1310

Досліджувані мономери одержували етерифікацією ненасичених кислот відповідними спиртами з азотропною відгонкою води розчинниками (бензол, толуол, гексан) в присутності кислотних каталізаторів та інгібіторів полімеризації.

Базовими контрольними були ФПК, умовно позначені Д-1, до складу якої входять олігокарбонатметакрилат ОКМ-2 ($M_n=427$; $n_D^{20}=1,4670$; $d_4^{20}=1,209$), фотоактивний зшивний олігомер — диметакриловий ефір триетиленгліколю ТГМ-3 ($M_n=286$; $n_D^{20}=1,4621$; $d_4^{20}=1,092$) і фотоініціатор — ізобутиловий ефір бензоїлу і-БЕБ, та Д-2, до складу якого додатково введений олігоефіракрилат МДФ-2 ($M_n=714$; $n_D^{20}=1,5150$; $d_4^{20}=1,213$) [1,7]. Для забезпечення гомогенності та чистоти компонентів ФПК їх попередньо вакуумували, а готові ФПК з них підлягали ретельному фільтруванню [4].

Щоб визначити можливість заміни дефіцитного імпортного олігомеру ТГМ-3, у базові ФПК вводили у цьому ж відсотковому відношенні нові мономери вітчизняного синтезу. Ці мономери за своєю будовою, фізико-хімічними властивостями близькі до олігомерів типу ОКМ-2, МДФ-2, ТГМ-3 і повністю хімічно сумісні з ними. Таким чином одержували ФПК Д-1-1...8 та Д-2-1...8, зокрема Д-1-1 та Д-2-1 з мономером МАМ; Д-2-2 та Д-1-2 з ДАМ; Д-1-3 та Д-2-3 з ДАФ; Д-1-4 та Д-2-4 з ММОЕМ; Д-1-5 та Д-2-5 з ДМОЕМ; Д-1-6 та Д-2-6 з ТМДА; Д-1-7 та Д-2-7 з ОДЕДА; Д-1-8 та Д-2-8 з ДМЕДФ.

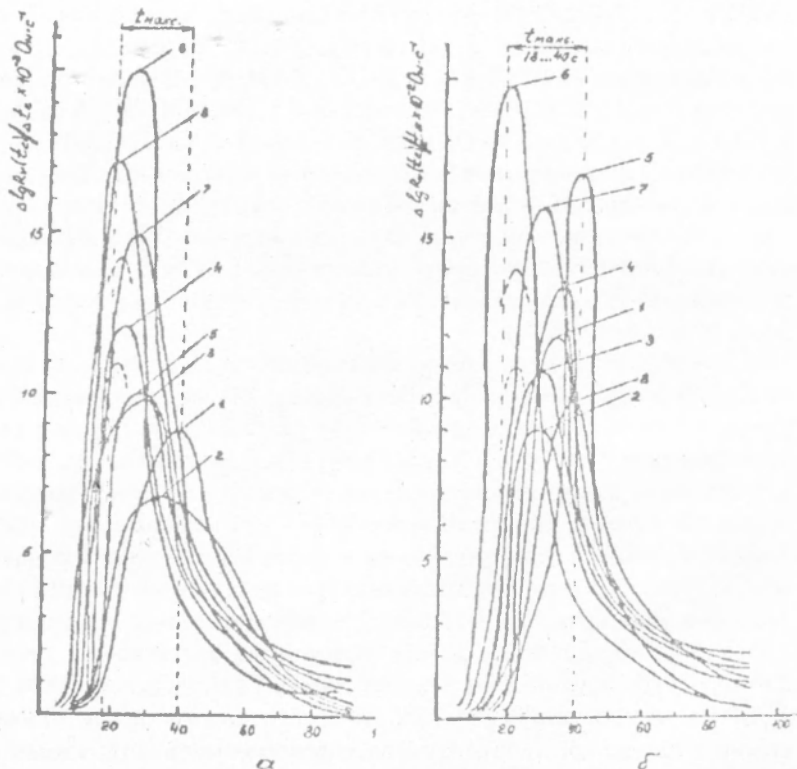
Кінетику фотополімеризації визначали відносно простим методом кондуктометрії — зміною об'ємного електричного опору R_v від часу УФ-опромінювання t_c . УФ-опромінювання ФПК проводили лампами ЛУФ-80 (енергетична освітленість 45 Вт/м²). R_v визначали тераметром ЕБ-13А, зблокованим з малоінерційним потенціометром-самописцем КСП-4.

Суть методу полягає в тому, що на зразок ФПК подається постійна напруга, яка викликає рух носіїв заряду. Під час отвердіння ФПК утворюється сітково-просторова структура ФПМ, в якій рух зарядів утруднюється. Цей процес характеризується зростанням R_v . А отже, досліджуючи зміну значення R_v , можна вивчити кінетику фотополімеризації. До речі, при дослідженні ФПК на основі олігоуретанакрилату ОУА-2000Т (5) паралельними визначеннями ступеня конверсії α - $C=C$ - зв'язків методом багатократного порушеного повного внутрішнього відбивання в ІЧ-області і R_v методом кондуктометрії підтверджена симбатність зміни величин на початкових стадіях фотополімеризації $\alpha \sim 50-60\%$. Оскільки в ФПК на основі ОКМ-2 та МДФ-2 α не перевищує 70—75%, то досягнення α в межах 50—60% свідчить вже не про початкову стадію фотополімеризації, а практично близьку до завершальної [4].

За параметр, що характеризує хід фотополімеризації, приймали першу похідну швидкості зміни об'ємного опору $dlgR_v/dt_c$. Тобто, аналіз кривих $lgR_v(t_c)$ дозволяє визначити індуційний період t_i і час

досягнення максимального значення t_{max} першої похідної $d\lg R_p(t_c)/dt_c$, яка характеризує швидкість полімеризації.

Аналізуючи характер диференційних кривих $d\lg R_p/dt_c$ (див. рисунок), бачимо, що індукційний період t_0 (початок кривих на осі абсцис), а також швидкість фотополімеризації ФПК (нахил прямолінійних відрізків диференційних кондуктометричних залежностей) для більшості з досліджених ФПК різні. Це саме можна сказати і про максимуми цих кривих, що показують час t_{max} від початку УФ-опромінення, при якому швидкість фотополімеризації досягає найбільших значень. Для порівняння зазначимо, що для базових ФПК Д-1 t_0 складає 10 с, а для Д-2 $t_0 \sim 8$ с. Максимальна швидкість фотополімеризації для обох базових ФПК майже однакова — в межах 20—25 с (на рисунку пунктирною дужкою показано лише фрагмент максимуму). При $t_c \sim 80$ —90 с швидкість фотополімеризації різко зменшується і стає майже постійною, що свідчить практично про завершення процесу.



Диференційна залежність $\Delta \lg R_p / t_c$ в процесі фотополімеризації ФПК:

- а — Д-1-1 кр. 1, Д-1-2 кр. 2, Д-1-3 кр. 3, Д-1-4 кр. 4, Д-1-5 кр. 5, Д-1-6 кр. 6, Д-1-7 кр. 7, Д-1-8 кр. 8; б — Д-2-1 кр. 1, Д-2-2 кр. 2, Д-2-3 кр. 3, Д-2-4 кр. 4, Д-2-5 кр. 5, Д-2-6 кр. 6, Д-2-7 кр. 7, Д-2-8 кр. 8

Проаналізуємо, яке місце, за згаданими характеристиками кінетики фотополімеризації, займають досліджувані ФПК Д-1...8 та Д-2...8 порівняно з базовими Д-1 та Д-2.

З технологічної точки зору важливою характеристикою будь-якої ФПК є t_0 , тобто час від початку УФ-опромінення до початкових стадій власне фотополімеризації, при якому розпочинається структурування ФПМ з ФПК з витрачанням реакційноздатних подвійних $-C=C-$ зв'язків, тобто зростанням ступеня їх конверсії, що опосередковано проявляється у зростанні R_p . Для всіх досліджуваних композицій t_0 лежить у межах 3—18 с, тобто за цим показником базові ФПК Д-1 та Д-2 займають середнє місце. Однак при цьому композиції Д-1-6 з мономером ТМДА, Д-1-8 з ДМЕДФП (рис. а), а також Д-2-6 і Д-2-8 з цими ж мономерами відповідно (рис. б) мають t_0 в межах 3—8 с, тобто в середньому вдвічі менший, ФПК Д-1-2 з мономером ДАМ, Д-1-3 з ДАФ, Д-2-1 з МАМ, Д-2-2 і Д-2-3 відповідно з ДАМ і ДАФ за показником t_0 рівнозначні базовим ФПК Д-1 та Д-2.

Щодо досягнення максимальної швидкості фотополімеризації ФПК Д-1-6 та Д-1-8 виявились більш реакційноздатними, ніж базові ФПК. ФПК Д-1-4 з ММОЕМ, Д-2-2, Д-2-3 за показником рівнозначні базовим ФПК. Всі решта ФПК мають t_{max} 20—25 с, тобто порівняно з базовими є дещо менш реакційноздатними. При подальшому зростанні t_0 до 90—110 с швидкість фотополімеризації стає мінімальною, а при ще більшій t_0 — практично постійною. Винятком є хіба ФПК Д-1-8, Д-2-4 та Д-2-8, для яких швидкість фотополімеризації досягає мінімуму при 50—70 с. Це можна пояснити значною густиною і в'язкістю мономеру ММОЕМ, а також молекулярною масою мономеру ДМЕДФП.

Отже, виходячи з порівняння базових ФПК Д-1 та Д-2 з мономером ТГМ-3 та експериментальними ФПК Д-1...8 та Д-2...8 з новими мономерами (див.таблицю), можна однозначно стверджувати, що вони за показниками t_0 і t_{max} (часу практичного завершення фотополімеризації) є альтернативними імпортованому олігомеру ТГМ-3 і можуть успішно використовуватися при створенні ФПК на базі олігомерів МДФ-2 та ОКМ-2 для фотополімерних виробів різного призначення.

Враховуючи близькість властивостей і поведінки нових мономерів під час фотополімеризації до традиційного ТГМ-3 при використанні їх у ФПК на базі олігомерів ОКМ-2 та МДФ-2, слід також очікувати їх високу життєздатність [5]. Окремо слід відзначити високу прозорість ФПМ на основі досліджених мономерів. Проте для визначення конкретних можливих призначень ФПМ на основі ФПК з новими мономерами потрібні ще додаткові дослідження інших властивостей — фізико-хімічних, фізико-механічних, оптичних тощо.

1. Королев В.Г., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. 2. Лазаренко Э.Т. Фотохимическое формирование печатных форм. Львов, 1984. 3. Маслюк А.Ф., Храновский В.А. Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров. К., 1989. 4. Мервинский Р.И., Гудзовская Л.А., Ротер В.Е. Исследование жизнеспособности фотополимеризующихся композиций на основе олигокарбонатметакрилатов для технологии тиражирования оптических носителей информации ((Химия высоких энергий. 1994. Т.28.№2. С. 104-108. 5. Миклушка И.З., Мервинский Р.И. Фотоинициаторы для тонкослойной фотополимеризации олигоуретанакрилатных материалов // Тр.ВПИИ полиграфин. М., 1991. Т.40. Вып.1. С.72-82. 6. Романок Г.А., Ягчишин И.И. Синтез акриловых мономеров на основе метанола // Химия твердого топлива. 1993. №2. С.46-51. 7. Сивергин Ю.М., Перкинис Р.И., Киреева С.М. Поликарбонат (мет) акрилаты. Рига, 1988. 8. Ходосевич О.А. Разработка технологии изготовления копий микрорельефных оптических носителей информации из жидких фотополимеризующихся материалов для получения изображений: Автореф. дис.... канд.техн.наук. Львов, 1988.

Статья напечатана до редколлег 15.01.94.