

М. М. КАЛІБАВЧУК, В. Є. ДІДКОВСЬКИЙ, Т. А. КОЛОСКОВА,
Ф. І. ОРЛОВ, І. О. РАЄЦЬКИЙ, В. О. ЄГОРОВА

ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОПОЛІМЕРНОЇ КОМПОЗИЦІЇ МЕТОДОМ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ І ЕПР

Останнім часом під час виготовлення рельєфних друкарських форм все більше застосовуються фотополімерні композиції. Це зумовлене простотою технологічного циклу, високими репродукційно-графічними характеристиками одержуваного рельєфу, можливостями нормалізації і автоматизації формних процесів. Проте до цього часу майже відсутні дані про механізм полімеризації та старіння фотополімерних композицій, що гальмує виготовлення і застосування фотополімерних друкарських форм.

У цій роботі за допомогою методів ІЧ-спектроскопії і електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) ми зробили спробу вивчити процес фотополімеризації рідкої композиції, модель якої: поліефірна смола (ПС), метилметакрилат (ММА), стирол та бензоїн.

ІЧ-спектри знімали на спектрометрі UR-20. Композицію розміщували у вигляді тонкого шару (0,0035 см) між віконцями із хлористого натрію. У зв'язку з тим, що метильні, метиленові, метинові, вінільні

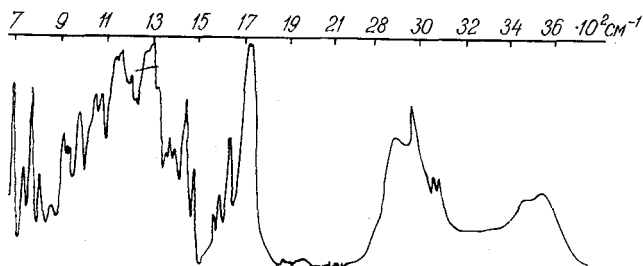


Рис. 1. ІЧ-спектр досліджуваної фотополімерної композиції до опромінення.

та деякі інші групи входять до складу кожного з компонентів досліджуваної композиції, в ІЧ-спектрі спостерігається велика кількість смуг, які перекривають одна одну.

Тому для інтерпретації найбільш характерних смуг поглинання ми вивчали ІЧ-спектри індивідуальних компонентів композиції. Враховуючи ці результати, а також відомості з [1—3], ми провели віднесення смуг поглинання ІЧ-спектра досліджуваної композиції (рис. 1).

Смуги поглинання, які спостерігались при частотах 1616, 1583 і 1487 см^{-1} , належать до валентних коливань бензольного ядра стиролу. Четверта смуга цієї групи (1460 см^{-1}) перекривається смугою деформаційних коливань метиленової групи поліефірної смоли (1473 см^{-1}). Смуги поглинання середньої інтенсивності (1380 і 1365 см^{-1}) зумовлені деформаційними коливаннями метильних груп, які розміщені поблизу ефірного угруповання в ММА та поліефірній смолі. Смуга поглинання 1410 см^{-1} може бути викликана деформаційними коливаннями атомів водню в групі $=\text{CH}_2$. Однак не виключена можливість поглинання в цій

області метиновим атомом стиролу та групами $-\text{CH}_2-$, зв'язаними з кисневими атомами смоли.

Три інтенсивні смуги поглинання в проміжку 1100 і 1220 cm^{-1} належать до коливань зв'язку $\text{C}-\text{O}$ поліефірної смоли та метилметакрилату, причому найбільш інтенсивна смуга, що спостерігається в ІЧ-спектрі композиції при 1172 cm^{-1} , зумовлена суперпозицією високочастотної смуги 1147 cm^{-1} поліефірної смоли і низькочастотною складовою 1170 cm^{-1} ММА. Смугу поглинання у високочастотній області звичайно зачисляють до зв'язку $\text{C}-\text{O}$ ефірної групи, а низькочастотну — до зв'язку CO спиртового залишку [1]. У ненасичених складних ефірах, до яких входять досліджувана смола і ММА, асиметричні коливання групи $\text{C}-\text{O}$ перебувають звичайно в області $1310-1250$ cm^{-1} [2, 4], і смуги поглинання 1270 , 1310 і 1335 cm^{-1} , які ми спостерігали, наймовірніше належать коливанням цієї групи. До асиметричних коливань $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ можна зачислити смуги 1050 і 1083 cm^{-1} , а поглинання в області $1000-820$ cm^{-1} зумовлено деформаційними неплоскими коливаннями атомів водню біля подвійних $\text{C}-\text{C}$ -зв'язків, причому смуги 920 і 1000 cm^{-1} належать стиролу, а 990 , 950 і 820 cm^{-1} — ММА.

Поглинання $\text{HC}-\text{CH}$ -груп поліефірної смоли також перебуває в області 990 cm^{-1} . Смуги поглинання 708 і 785 cm^{-1} відповідають неплоским деформаційним коливанням протонів монозаміщеного ароматичного ядра стиролу, а смуга 753 cm^{-1} належить, мабуть, маятниковим коливанням метиленових груп поліефірної смоли. Поглинання, яке спостерігається в області 1650 cm^{-1} , належить до валентних коливань $\text{C}=\text{C}$ -груп всіх компонентів композиції, а інтенсивна смуга поглинання 1740 cm^{-1} — валентним коливанням $\text{C}=\text{O}$ -груп ММА та поліефірної смоли. Багато смуг в області $2890-3100$ cm^{-1} зумовлені валентними коливаннями $\text{C}-\text{H}$ -груп всіх компонентів досліджуваної композиції. Найбільш високочастотна смуга цього ряду (3100 cm^{-1})

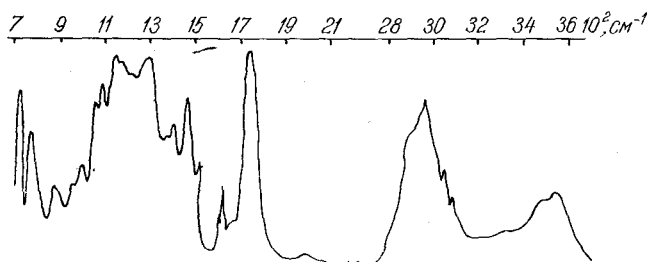


Рис. 2. ІЧ-спектр досліджуваної фотополімерної композиції після опромінення УФ-світлом.

належить до валентних $-\text{CH}$ -коливань $-\text{C}=\text{CH}_2$ -групи стиролу. Широка смуга з максимумом поглинання при 3470 і 3550 cm^{-1} відповідає OH -групам поліефірної смоли. Не виключена можливість інтерпретації смуги 3470 cm^{-1} як першого обертона $\nu\text{C}=\text{O}$ (1740 cm^{-1}) [3].

Ми вивчили також ІЧ-спектр композиції після опромінення її УФ-світлом лампи ПРК-4 протягом 10 хв на віддалі 30 см від джерела світла (рис. 2).

Із зіставлення ІЧ-спектрів композиції, одержаних до і після дії актинічного випромінювання (див. рис. 1, 2), видно, що інтенсивності смуг поглинання, які відповідають коливанням подвійних зв'язків $\text{C}=\text{C}$, зменшуються, що пов'язано з їх розривом і утворенням в процесі полімеризації нових високомолекулярних сполук із компонентів композиції. Це припущення підтверджується помітним зниженням інтенсивності смуг поглинання 1650 , 920 , 1000 і 3100 cm^{-1} . Зростання інтенсивності смуг поглинання 753 і 2972 cm^{-1} можна, напевно, пояснити збільшенням

числа метиленових груп. Питання про зникнення смуги поглинання 785 см^{-1} стиролу ми залишаємо нерозв'язаним. Зміни форми смуг поглинання та їх інтенсивностей в інтервалі частот $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, а також зміщення смуги 1410 см^{-1} в низькочастотну область можуть свідчити про зміну характеру зв'язків С—О.

Ми вивчили також спектри ЕПР досліджуваної композиції. Вимірювання проводили на радіоспектрометрі JES-ME-3X фірми JEOL. Фотополімеризація композиції проводилась в ампулах із молібденового скла під дією актинічного світла лампи ДРШ-500 безпосередньо в резонаторі спектрометра ЕПР. Як стандарт використовувався Mn^{+2} у ґратці MgO .

Через кілька хвилин після початку засвітлювання композиції виникає сигнал ЕПР у вигляді широкого синглета ($a \approx 11\text{ гс}$), інтенсивність якого зростає під час дії світла.

Виникнення сигналу ЕПР при опроміненні композиції свідчить про вільно-радикальний характер реакції фотополімеризації (рис. 3). На це вказує також типовий для радикальної полімеризації S-подібний характер кінетичної кривої та наявність індукційного періоду в початковій стадії реакції [5]. У зв'язку зі складністю досліджуваної композиції і відсутністю надтонкого розщеплення в спектрі ЕПР, нам важко зачислити сигнал ЕПР, що спостерігається, до якогось певного радикала. Цей спектр, напевне, є суперпозицією сигналів кількох радикалів, які виникають у процесі полімеризації [6].

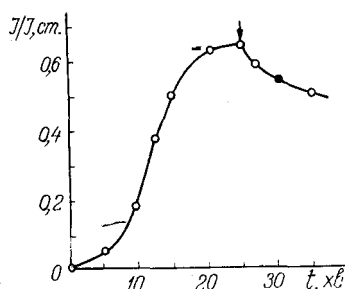


Рис. 3. Зміни інтенсивності сигналу ЕПР фотополімерної композиції під час опромінення УФ-світлом.

Під час фотополімеризації ми спостерігали «темнову» реакцію, яка відбувається після припинення опромінення. На рис. 3 стрілкою відзначений час припинення дії світла. Наявність такої реакції може бути пов'язана з незначною рухомістю макрорадикалів в досить в'язкому середовищі, що утруднює їх загибель.

Дослідження фотополімерної композиції у вакуумі приводить до значного зниження інтенсивності сигналу ЕПР порівняно з дослідом в присутності повітря. Це, мабуть, зумовлено утворенням перекисних сполук стиролу та метилметакрилату, фотоліз яких приводить до створення проміжних радикалів, здатних прискорювати полімеризацію [7]. Такий висновок підтверджується зростанням інтенсивності сигналу ЕПР при впуску повітря у вакуумовану ампулу з фотополімерною композицією.

ЛІТЕРАТУРА

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963.
2. Дайер Д. Р. Приложение адсорбционной спектроскопии органических соединений. М., «Химия», 1970.
3. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М., «Мир», 1965.
4. Новейшие методы исследования полимеров. Под редакцией Б. Ки. М., «Мир», 1966.
5. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М., «Высшая школа», 1971.
6. Demmler K., Schlag J. Farbe und Lack, 1971.
7. Barnes C. E. J. Am. Chem. Soc., 72, 210, 1950.

*N. N. KALIBABCHOUK, V. E. DIDKOVSKY, T. A. KOLOSKOVA,
F. I. ORLOV, I. A. RAYETSKY, V. A. EGOROVA*

**THE STUDY OF LIQUID PHOTOPOLYMERISED COMPOSITION
THROUGH I/R SPECTROSCOPY AND ELECTON PARAMAGNETIC RESONANCE**

S u m m a r y

The interpretation was made of i/r spectral absorption bands of polyster resin liquid composition. On the basis of the spectroscopy results and electron paramagnetic resonance values some ideas were given as to the mechanism of the process under study.
