

Підвищення ефективності процесів полімеризації

Кузів В.І., асп., Гаєвська Н.В., ст. викл.

Тернопільський національний технічний університет ім. Івана Пулюя

м. Тернопіль, вул. Микулинецька, 46а, тел. +38 0352 236464, kaf_es@tu.edu.te.ua

В процесах фотополімеризації важливу роль відіграє вибір джерела, спектр випромінювання якого максимально наближений до спектру поглинання фотополімера.

Розрізняють два типи фотополімеризації: радикальна та катіонна фотополімеризація [1].

Радикальна полімеризація - це процес утворення полімеру, коли стадії ініціації і росту ланцюга відбуваються за участю радикалів. Оскільки одним з основних способів отримання вільних радикалів є фотоініційована дисоціація, то відповідно фотоініційована полімеризація мономерів і олігомерів, або просто фотополімеризація, є одним з основних різновидів радикальної полімеризації як у виробничих технологіях, так і при проведенні наукових експериментів.

Кінетична схема процесу фотоініційованої радикальної полімеризації виглядає таким чином. Спочатку відбувається процес поглинання світла молекулою фотоініціатора. Молекула, що поглинула світло, переходить в збуджений стан і далі відбувається процес розриву хімічного зв'язку. Руйнується як правило найслабкіший (або один з найслабкіших) зв'язків в молекулі. Сполуки, використовувані як фотоініціатори, дисоціюють на два радикали, або за рахунок внутрішньо-молекулярного перегрупування утворюється бірадикал - молекула, що має в різних частинах дві вільні валентності. У ряді випадків замість фотоініціатора використовуються спеціальні добавки – фотосенсибілізатори, які поглинають світло в даній області спектру. Збуджений сенсибілізатор передає поглинену енергію ініціаторові або взаємодіє з нею, утворюючи пару вільних радикалів.

Катіонна полімеризація є різновидом іонної полімеризації, яка передбачає, що ланцюгова реакція ініціюється взаємодією іона з реакційно-здатною групою в мономері або олігомері. Залежно від типу іона виділяють аніонну і, власне, катіонну полімеризації. Більш дослідженими і більш широко використовуваними фотоініціаторами є саме катіонні ініціатори. Оскільки при фотодисоціації відомих іонних ініціаторів утворюється активний катіон і малоактивний аніон, то під іонною фотополімеризацією мають на увазі як правило катіонну фотоініційовану полімеризацію.

Кінетична схема процесу іонної полімеризації виглядає таким чином. Перша стадія - взаємодія фотоініціатора з УФ-випромінюванням. На цій стадії фотоініціатор під дією поглиненого кванта світла утворює іонну пару. Ця іонна пара може залишитися у вигляді сполуки з іонним зв'язком, або продисоціювати на катіон і аніон. Зазвичай один з іонів є домінуючим над іншим по реакційно здатності, і навіть не дивлячись на потенційну можливість присутнього мономера або олігомеру полімеризуватися як по аніонному, так і по катіонному механізмах, лише один іон з пари ініціює ланцюговий процес [1].

На рисунку 1 наведено спектри поглинання полімерів з фотоініціаторами Irgacure 907 (10) та QL Cure TAZ 110 (28)[2] та спектри випромінювання ультрафіолетових ламп, які випускає фірма Philips. Фотоініціатор Irgacure 907 (10) має широку смугу поглинання в області 270-330 нм. У фотоініціатора QL Cure TAZ 110 (28) – ця смуга поширюється від 330 до 410 нм.

На рис.2 приведено спектри випромінювання ламп ДРТ, ДРШ, ДРИ, ДРИШ [3].

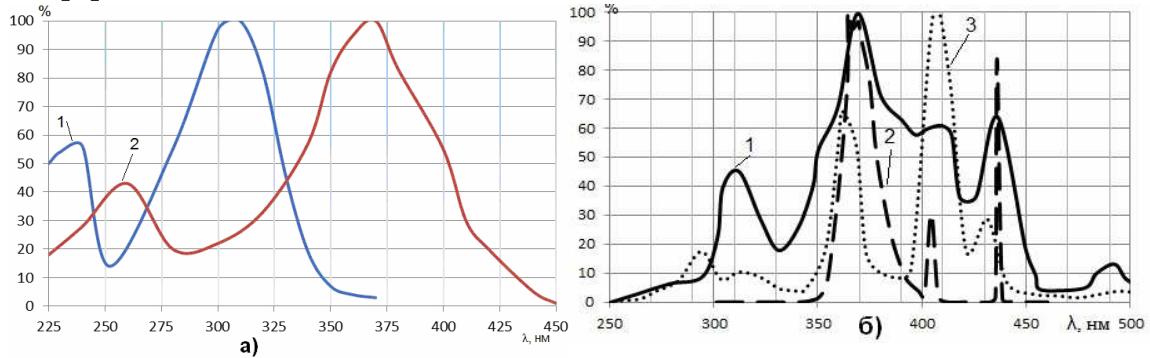


Рис. 1 – Спектри поглинання фотоініціаторів а) 1 - Irgacure 907 (10), 2-метил-4'-(метилтіо)-2-морфолінопропіофенон; 2 - QL Cure TAZ 110 (28), 2,4-біс(трихлорометил)-6-р-метоксистерил-S-триазин; б) спектри випромінювання ламп фірми Philips: 1 - Reprography HPA UV-A 1000 20 R 1CT; 2 - Actinic BL TL-D 18W 10 Secura 1SL; 3 - Reprography HPM DIAZO HPM 12 1CT

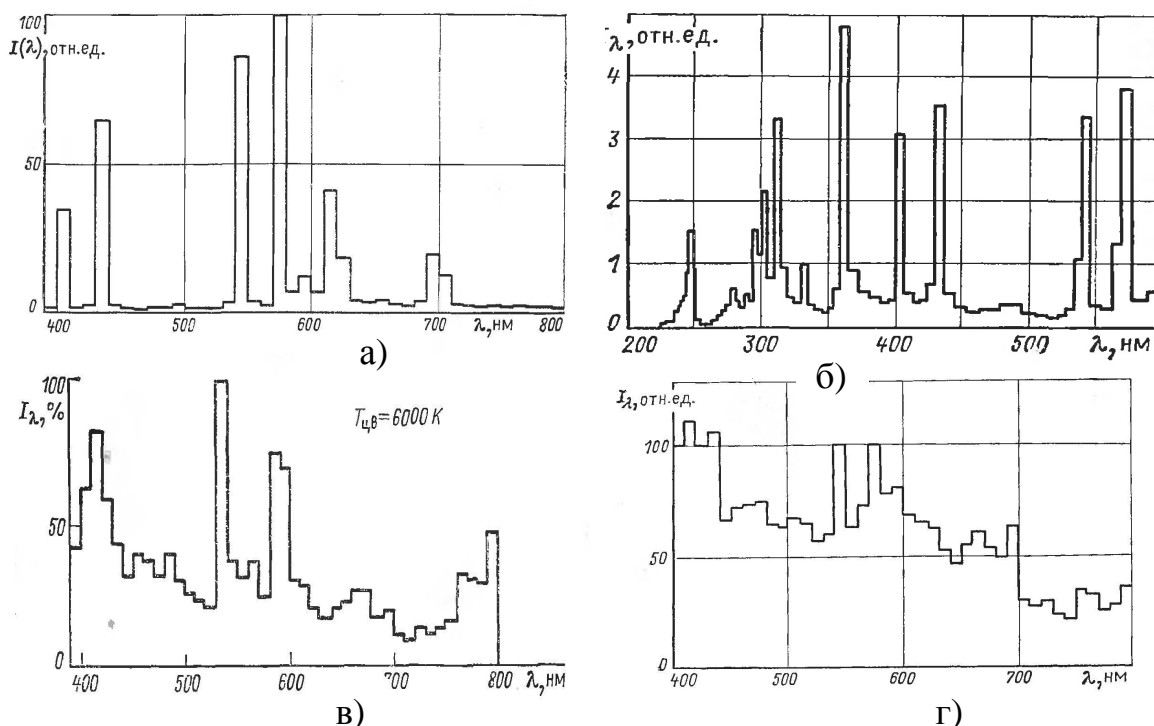


Рис. 2 – Спектри випромінювання ламп: а) ДРЛ-250; б) ДРШ-250; в) МГЛ типу ДРИ; г) МГЛ типу ДРИШ

Проведено порівняльний аналіз спектрів поглинання фотоініціаторів полімерів з спектральними характеристиками випромінювання вказаних ламп. В смугу максимального спектру поглинання фотоініціаторів ($\lambda=270-410\text{нм}$) най-

більше припадає частка випромінювання ртутних ламп високого тиску типу ДРЛ-250, ДРШ-250 та ламп фірми ультрафіолетового випромінювання фірми Philips.

Література:

1. Фотополимеризация [Электронный ресурс] / М.А.Марков, ИПЛИТ РАН – Режим доступу до інф.: <http://wiki.laser.ru/index.php/>
2. Green W. A. Industrial Photoinitiators A Technical Guide / W. A. Green / CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA, 2010. p. 246, p. 252., graphs.
3. Рохлин Н.Г. Разрядные источники света / Н.Г. Рохлин – [2-е изд., перераб. и доп.] – М.:Энергоатомиздат, 1991. – 499с., 517с., 588с., 591с., ил.