

## INFLUENCING OF PREVIOUS ROUNTOUVANNYA ON ADGEZIYNI PROPERTY OF THE METALLIZED POLYMERIC TAPES

*Influencing of breeding of praymeriv on alcoholic and ether bases on adgeziyo and size of spreading of flecsografichnih paints on their surface is explored.*

*Стаття надійшла 04.11.08*

УДК 655.226+733:225.53

**З. М. Сельменська**

*Українська академія друкарства*

### ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ОМАГНІЧУВАННЯ НА СТРУКТУРУ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЙНОЗДАТНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПІІ ЯМР\*

*Досліджуються особливості впливу омагнічування на зміну структури фотополімеризаційноздатних матеріалів методом спектроскопії ядерного магнітного резонансу (ЯМР).*

***Омагнічування, структура, фотополімеризаційноздатні матеріали, спектроскопія***

Цілеспрямовано змінити властивості полімерів для покращання їх експлуатаційних характеристик можна використанням різних фізичних методів впливу: електричних і магнітних полів, ультразвукового випромінювання та ін. Спосіб магнітної обробки відкриває перспективу регулювання властивостей полімерних матеріалів і виробів з них.

Зміна ряду властивостей полімерних композиційних матеріалів під впливом магнітної обробки обумовлена структурними змінами в полімерній матриці. Закономірності формування структури і властивостей полімерних матеріалів на основі олігоєфіракрилатів (композиція 1к) та олігоєпоксиакрилатів (композиція 2к) вивчали в постійному магнітному полі напруженістю 0,5 Тл.

Для дослідження впливу омагнічування на структуру РФК використовували метод спектроскопії ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$ , який є сучасним могутнім інструментом вивчення структури як індивідуальних органічних сполук, так і їх сумішей. Застосовували метод спектроскопії протонного магнітного резонансу (ПМР=  $^1\text{H}$  ЯМР) [1–3]. Спектри ЯМР записані на спектрофотометрі фірми «Bruker» з робочою частотою 300 МГц при 25°C у розчині ДМСО- $d_6$  (дейтеродиметилсульфоксид) з СДС1 (дейтерохлороформу) (3:1 за об'ємом) з внутрішнім стандартом ГМДС (гекса-метилдисилоксан). Хімічні зсуви протонів виміряні з точністю до 0,003 м.д. у шкалі  $\delta$  [4]. Найбільш надійним і оптимальним є такий шлях проведення дослідження:

---

\* Автор висловлює вдячність за допомогу у проведенні досліджень та інтерпретації результатів канд. хім. наук В. Л. Мізюку.

реєструються (записуються) спектри ПМР окремо кожного з компонентів суміші або розшуковуються відповідні літературні дані;

за адитивною схемою методом накладання розраховуються спектри потрібних сумішей, виходячи з індивідуальних спектрів ПМР кожного компонента і відносного вмісту його в суміші;

реєструються реальні спектри ПМР таких же сумішей, порівнюються розрахунковий та експериментальний спектри, інтерпретуються їхні відмінності;

реєструються спектри ПМР омагнічених композицій;

порівнюються попарно спектри кожної омагніченої і неомагніченої з досліджуваних РФК; зіставлення проводиться для кожного типу сигналів атомів водню. Здійснюється інтерпретація виявлених відмінностей в означених спектрах ПМР щодо уявлень про процес омагнічування конкретних хімічних сполук;

базуючись на вищезгаданих порівняннях, висуваються гіпотези про вплив омагнічування в спектрах ПМР конкретних досліджуваних сполук. Якщо можливе подальше узагальнення отриманого експериментального матеріалу, висуваються гіпотези про загальну залежність змін у спектрах ПМР омагніченої РФК від параметрів процесу омагнічування .

Відомо, що в спектрах ПМР інтегральна інтенсивність сигналу протонів одного типу прямо пропорційна його відносному мольному вмісту в сумарній кількості протонів. Тому в багатокомпонентних сумішах найінтенсивнішими і внаслідок цього достовірно інтерпретованими є сигнали тих компонентів, мольна концентрація яких у суміші максимальна. Отже, чим простіша суміш, тим надійніше проявляється відповідність виявлених у спектрі ПМР суміші сигналів кожному типу водневих атомів у складових її компонентів.

На підставі вищезазначеного підходу до дослідження отримані результати можна пояснити наступним чином. З урахуванням описаних труднощів інтерпретації спектрів ПМР багатокомпонентних сумішей проаналізуємо найпростішу з них — модельну композицію 1к. При цьому зважатимемо, що до складу композиції як компоненти входять продукти індустриального виробництва (технічний мономер ТГМ-3, епоксидна смола ЕАС-22, фотоініціатор — ізобутиловий ефір), а не спеціально очищені спектрально чисті речовини, що відповідають назві індустриального продукту. Тому при вивченні спектрів ПМР цих продуктів та їх сумішей для полегшення розшифрування не беремо до уваги існуючі домішки. Мольні співвідношення індивідуальних сполук визначаємо з урахуванням введених спрощень. Розглянемо кожен з цих компонентів з точки зору хімічної структури й оцінки реальної чистоти.

І. Мономер ТГМ-3. Виходячи з методу промислового синтезу ТГМ-3, спосіб виділення його з реакційної суміші й очистки, оцінюємо природу можливих сумішей у ньому та їх допустимі кількості:

а) вихідний триетиленгліколь;

б)  $\alpha$ ,  $\omega$  — диметакрилові ефіри, присутні в технічному триетиленгліколі ди-, тетра- і, можливо, пентаетиленгліколі;

в) самі ці  $\alpha$ ,  $\omega$ -гліколі.

Прийемо перше спрощення для інтерпретації спектра ПМР РФК 1к: вміст  $\alpha$ ,  $\omega$ -диметакрилового ефіру триетиленгліколю в технічному ТГМ-3 максимальний — 100%.

II. Епоксидна смола ЕАС-22. Є продуктом взаємодії промислової епоксидної смоли ЕД-20 з монометакриловим ефіром етиленгліколю (МЕГ).

III. Фотоініціатор — ізобутиловий ефір бензоїну. Оскільки ваговий вміст фотоініціатора в суміші 1к незначний (1 %), то вклад його протонів у загальний спектр ПМР суміші буде невеликим. Візьмемо наступне спрощення: вкладом протонів фотоініціатора у спектр ПМР РФК 1к можна знехтувати.

Отож спектр композиції 1к можна спрощено розглядати як спектр трьох хімічно індивідуальних сполук (I):(IV):(V) (рис. 1), взятих у певному мольному співвідношенні. Виходячи із заданого вагового співвідношення сполук (I), з одного боку, і (IV)+(V), з другого ( $\approx 3:2$ ), оцінимо, враховуючи їх молекулярну масу, мольне співвідношення в суміші 1к сполук (I):(IV):(V) у процентах як  $\approx 75:19:6$  або в частинах —  $\approx 12:3:1$ . Приблизно обчислимо спектр ПМР суміші сполук (I):(IV):(V) у вищезазначеній пропорції. При цьому враховуємо взяті з літературних джерел [2, 3] приблизні величини хімічних зсувів  $\delta_H$  як даного з протонів, що містяться в структурах цих зсувів. Нижче наведено ці величини  $\delta_H$  в м.д., які оцінені з точністю до 0,1 м.д.

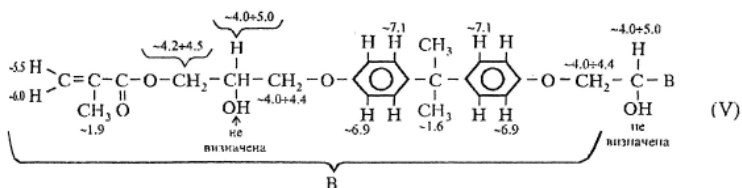
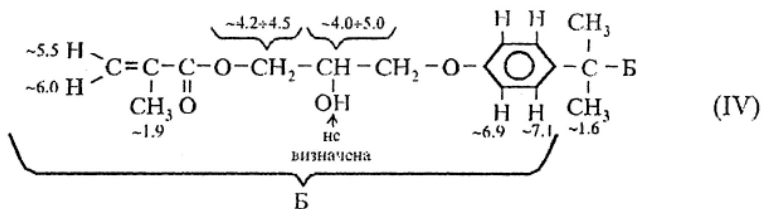
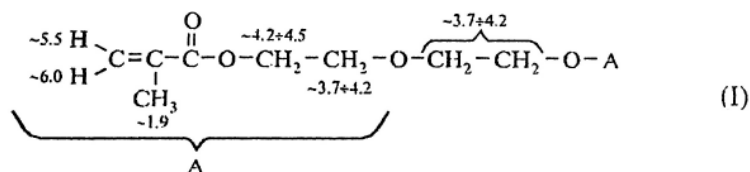
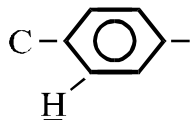


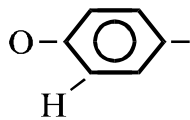
Рис. 1. Структурні формули компонентів композиції 1к

Таким чином, у розрахунковому спектрі модельної РФК 1к з урахуванням вищевикладених спрощувальних припущень очікується наявність наступних сигналів від таких 11 типів протонів (починаючи від найбільш слабopolьних).

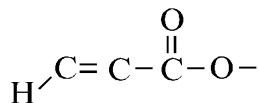
А. Дублетні сигнали  $\delta_H \approx 7,1$  м.д. ( у сполуках IV,V)



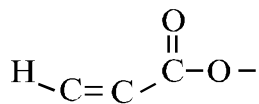
Б. Дублетні сигнали  $\delta_H \approx 6,9$  м.д. ( у сполуках IV,V)



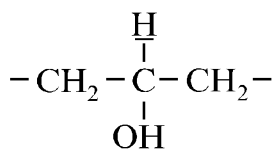
В. Синглетні сигнали  $\delta_H \approx 6,0$  м.д. ( у сполуках I,IV,V)



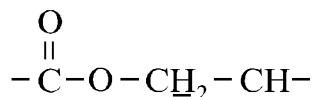
Г. Синглетні сигнали  $\delta_H \approx 5,5$  м.д. ( у сполуках I,IV,V)



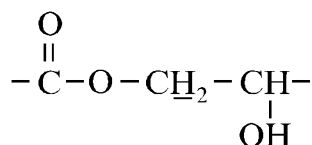
Д. Мультиплетні сигнали  $\delta_H \approx 5,3$  м.д. ( у сполуках IV,V)



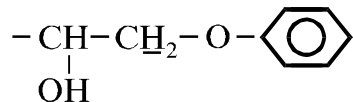
Е. Триpletні сигнали  $\delta_H \approx 4,2 - 4,5$  м.д. ( у сполуках I)



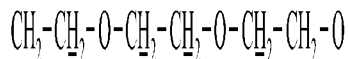
І. Дублетні сигнали  $\delta_H \approx 4,2 - 4,5$  м.д. ( у сполуках IV,V)



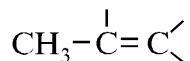
Ж. Дублетні сигнали  $\delta_H \approx 3,4 - 4,4$  м.д. ( у сполуках IV,V)



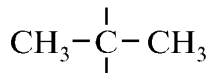
З. Триpletні сигнали  $\delta_H \approx 3,0 - 4,4$  м.д. ( у сполуках I)



И. Синглетні сигнали  $\delta_H \approx 1,9$  м.д. ( у сполуках I, IV,V)



К. Синглетні сигнали  $\delta_H \approx 1,6$  м.д. ( у сполуках IV,V)



Л. Синглетні сигнали протонів гідроксильних груп у сполуках IV і V, величини  $\delta_H$  яких не можуть бути передбачені через їх невизначеність у подібних сумішах.

Як приклад обчислення інтегральної інтенсивності сигналів протонів одного з 11 видів вищевказаних сортів наведемо розрахунок процентного вмісту протонів метильних груп  $\text{CH}_3$  у метакрилоїльному фрагменті (очікувана величина  $\delta_H \approx 1,9$  м.д.)

I. Оцінюємо кількість протонів  $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{O}$  в кожній із сполук (I),(IV),(V) .

A. У сполуці I з усіх 22 протонів, які шукаємо, міститься шість (дві метакрилоїльні групи). Мольний вміст компонента I в суміші РФК Ік  $\approx 0,75$ . Таким чином, відносний вміст протонів  $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{O}$  від сполуки (I) у загальному числі всіх протонів дорівнює:

$$\frac{6}{22} \times 0,75 = 0,2045, \text{ або } 20,45\%.$$

Б. Аналогічно, у сполуці IV:

$$\frac{6}{36} \times 0,19 = 0,0317, \text{ або } 3,17\%.$$

В. Аналогічно у сполуці V:

$$\frac{6}{56} \times 0,06 = 0,0064, \text{ або } 0,64\%.$$

II. Сумарна кількість протонів сорту  $CH_3 - C = O$  в сполуках (I),(IV) і (V), що складають розрахункову суміш 1к, дорівнює:

$$0,2045+0,317+0,0064=0,2426 \text{ або } 24,26\%.$$

Подібно розраховуємо величини відносного вмісту протонів решти 10 сортів сигналів. Отримано результати розрахунків (табл. 1) з точністю до 0,1%.

Таблиця 1

### Відносний процентний вміст протонів у РФК 1к

Тип протонів	Відносний процентний вміст
А	3,0
Б	3,0
В	8,2
Г	8,2
Д	1,4
Е	16,1
Ж	3,0
З	27,2
И	24,3
К	4,4
Л	1,4

Сумарне число протонів — 100,2%.

Порівнявши розрахункову і знайдену експериментально відносні інтегральні інтенсивності для кожного типу протонів (табл. 2), бачимо, що вони досить добре корелюють. Це свідчить про правильність проведених розрахунків і оцінювання чистоти компонентів у суміші, про відповідність складу досліджуваної композиції заданій пропорції.

Аналогічно проводили розрахунки відносних інтегральних інтенсивностей для іншої РФК — 2к. Тут також виявлено добру відповідність між розрахунковими й експериментально знайденими результатами (табл. 2).

Таблиця 2

### Відносні інтегральні інтенсивності всіх 11 типів протонів у спектрі ПМР модельної РФК 1к

Тип протона	Інтегральні інтенсивності	
	розрахункові	експериментальні
А	3,0	3,0
Б	3,0	3,2
В	8,2	8,0
Г	8,2	8,7
Д-З	48,5	47,6
И	17,7	17,9
К	9,4	9,6
Л	1,4	не визначено

На наступному етапі порівняємо попарно спектри ПМР для кожного неомагніченого й омагніченого зразків РФК. Отримані результати продемонструємо на одному типовому прикладі. У даному випадку візьмемо РФК 2к, що випускається промисловістю. Найбільш наочним прикладом є фрагмент спектра від 3,4 до 4,5 м.  $\delta$ ., де спостерігається поглинання протонів груп —  $\text{CH}_2\text{-O-}$  і  $=\text{CH-O-}$ . На рис. 4 наведено ці фрагменти з порівнюваних спектрів у збільшеному масштабі.

Аналіз експериментальних даних дозволяє зробити наступні висновки.

1. Величини хімічних зсувів максимумів мультиплетних сигналів у регіоні спектра, що вивчається, у результаті омагнічування або не змінилися, або зазнали незначних змін — менших, ніж інтервал достовірності результатів вимірів величин хімічних зсувів, який зазвичай не перевищує 0,02 м.  $\delta$ .

2. Оцінка відносної інтегральної інтенсивності для груп мультиплетів, які знаходяться в інтервалі значень  $\delta$  між 4,1 — 4,5; 3,9 — 4,1; 3,65 — 3,8 і 3,4–3,65 м.  $\delta$ ., свідчить про практично однакові величини в неомагніченому і омагніченому зразках (рис. 2). Таким чином, можна стверджувати, що омагнічування не викликає видимих змін ні величин хімічного зсуву сигналів протонів кожного з наявних типів у спектрі ПМР, ні величин відносної інтегральної інтенсивності цих сигналів.

3. Виявлені суттєві відмінності у формі мультиплетних сигналів (рис. 3) показують появу в омагніченому зразку в ряді мультиплетів нових піків, тобто значне зростання мультиплетності сигналів. За характером змін спостережуваний ріст мультиплетності нагадує розділення уширеного піка на два або більше вузьких і ближніх піків, що у деяких випадках має місце при зниженні температури запису спектра. З рис. 4, наприклад, видно, що при омагнічуванні мультиплетний сигнал в області 3,73 м.  $\delta$ . зі слабо розділеного неправильної форми уширеного синглетного піка з намічуваним розщепленням у більш сильнополярній його частині перетворився в доволі правильної форми триплетний сигнал. Більш вищим, але вузьким став сигнал в області близько 3,65 м.  $\delta$ . Збільшилася висота та зменшилася напівширина і в ряді інших сигналів у досліджуваному регіоні спектра ПМР. Можна сказати, що візуально форма сигналів наблизилася до правильної гауссівської.

У результаті аналізу змін у спектрах ПМР омагніченого зразка порівняно з неомагніченим можна стверджувати, що суттєві поліпшення роздільності спектра свідчать про селективне збільшення відносної заселеності визначених (певних) енергетичних рівнів стану молекул (наприклад, конформаційних) за рахунок зменшення відносної заселеності ряду інших близько розміщених енергетичних рівнів. Тобто, імовірно омагнічування приводить до перерозподілу стійкості різних конформаційних станів молекули, зокрема до переходу молекули із синглетного стану у триплетний, що є сприятливим для процесу фотоініційованої полімеризації.

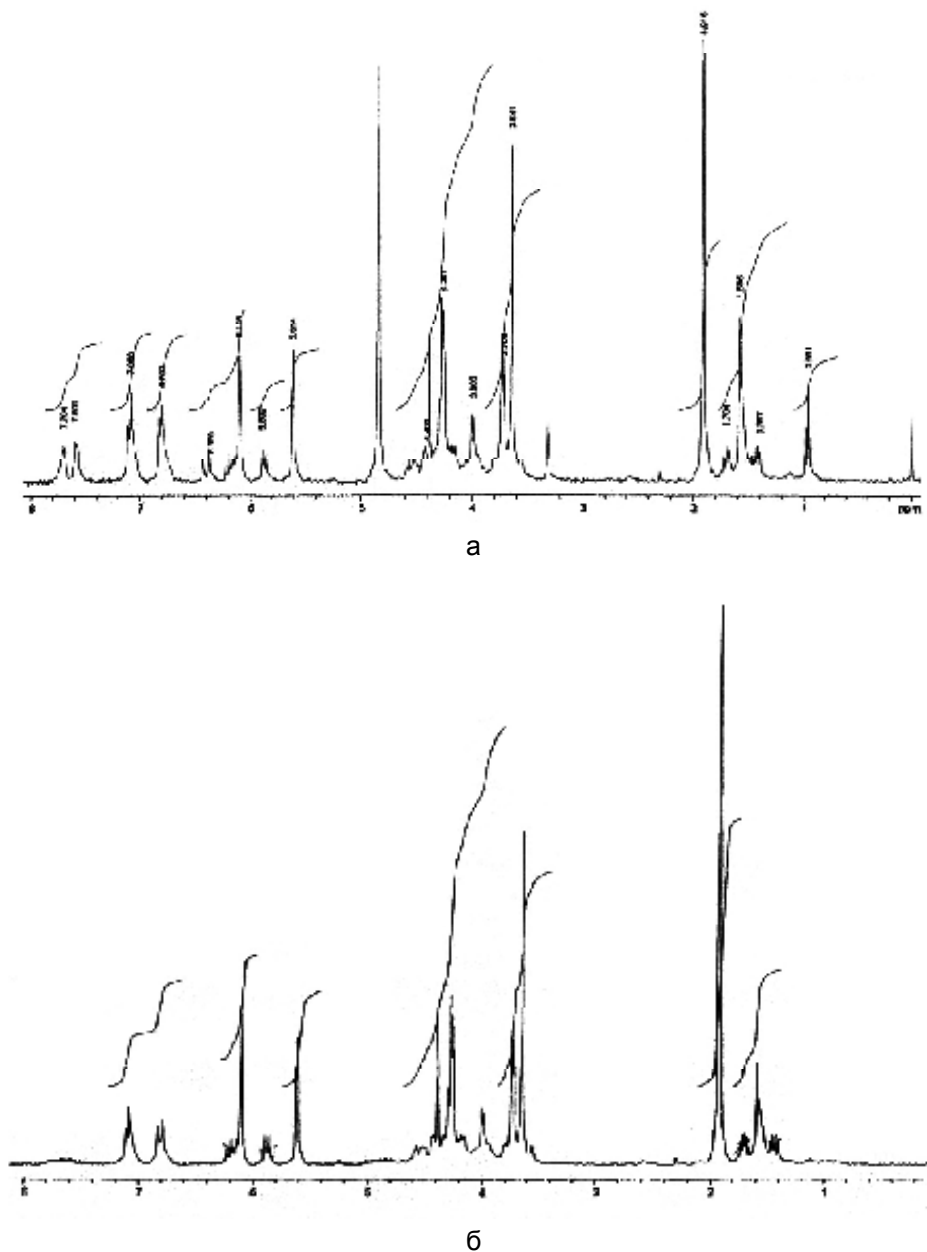
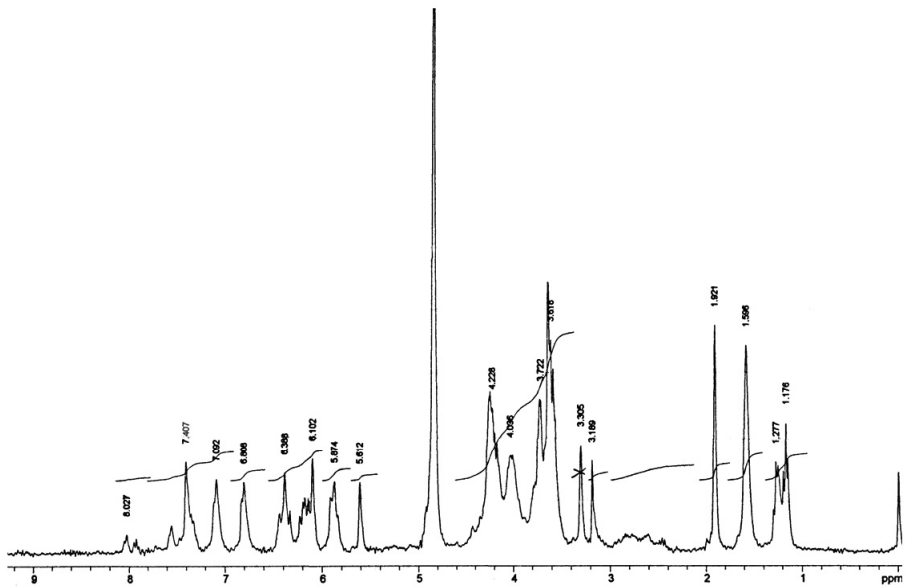
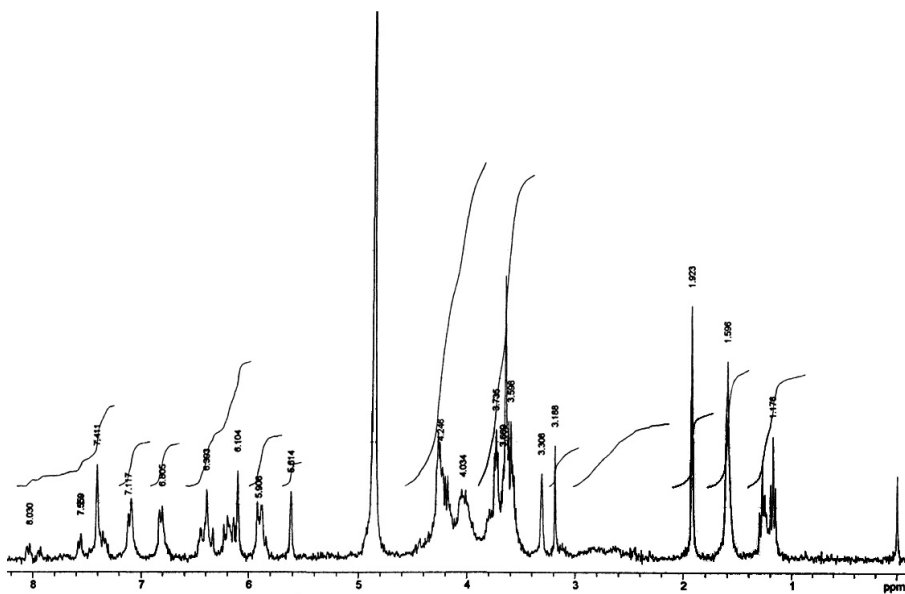


Рис. 2. Спектри ЯМР РФК 1к до (а) та після (б) магнітної обробки





а



б

Рис. 3. Спектри ЯМР РФК 2к до (а) та після (б) магнітної обробки

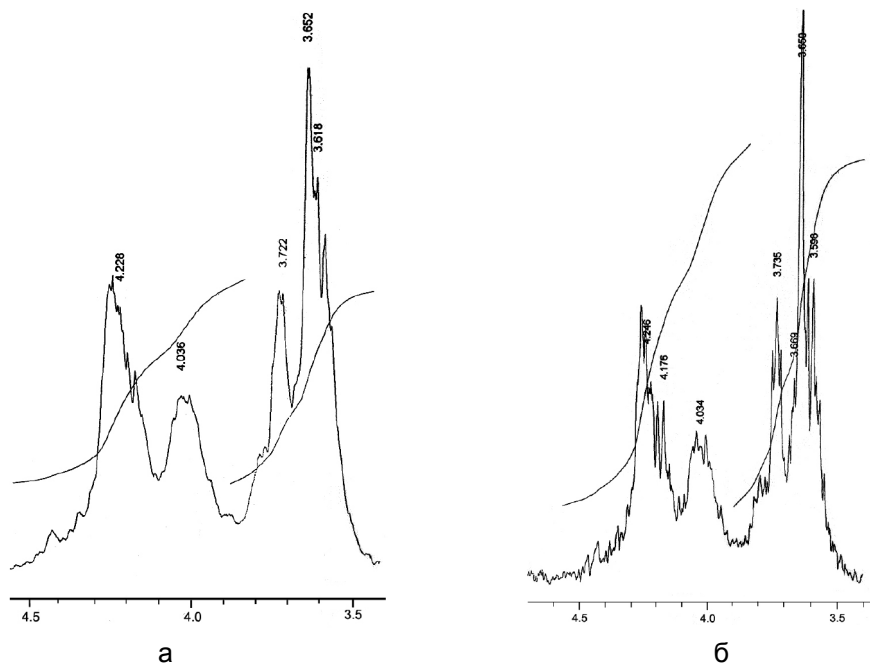


Рис. 4. Фрагменти спектра ЯМР РФК 2к до (а) і після (б) магнітної обробки

Крім того, метод ПМР  $^1H$  підтверджує, що омагнічування РФК спричиняє зміну молекулярної і надмолекулярної структури матеріалу: покращується сумісність компонентів досліджуваних РФК і, як наслідок, поліпшуються їх фізико-хімічні властивості.

1. Иванов В. С. Радиационная химия полимеров / В. С. Иванов. — М., 1988.
2. Кревелен-Ван Д. В. Свойства и химическое строение полимеров / Д. В. Кревелен-Ван — М., 1976.
3. Семенович Г. М. ИК и ЯМР спектроскопия полимеров / Г. М. Семенович, Т. С. Храмова — К., 1985.
4. Тарушина Л. И. Спектральный анализ полимеров / Л. И. Тарушина, Ф. О. Позднякова. — Л., 1986.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОМАГНИЧИВАНИЯ НА СТРУКТУРУ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИОННОСПОСОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

*Исследовано особенности влияния омагничивания на изменение структуры фотополимеризационноспособных материалов методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР).*

## RESEARCH OF INFLUENCE OF OMAГNICHOUVANNYA ON THE STRUCTURE OF FOTOPOLIMERIZATSIYNOZDATNIH MATERIALS BY THE METHOD OF SPECTROSCOPY YAMR

*The peculiarities of magnetizations process influence on the transformation of photopolymer materials structure by the use of nuclear magnetic resonance spectroscopy method have been.*

Стаття надійшла 20.10.08