

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису
УДК 678.744.32:547.391*422

СЕМЕНЮК Ігор Васильович

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ АКРИЛАТНИХ МОНОМЕРІВ
ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ОПТИЧНИХ ДИСКІВ

05.17.04 - Технологія продуктів важкого (або основного)
органічного синтезу

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Л Ь В І В - 1 9 9 5



Дисертацією є рукопис.
Робота виконана в Державному університеті
на кафедрі аналітичної хімії

- Науковий керівник - доктор хімічних наук,
професор ЯТЧИШИН Йосип Йосипович
- Науковий консультант - кандидат хімічних наук,
доцент ШОПКО Федір Іванович
- Офіційні опоненти - доктор хімічних наук,
професор СИРОМ'ЯТНИКОВ Володимир Георгійович
- доктор хімічних наук,
доцент ПІХ Зенон Григорович
- Провідна організація - Українська академія друкарства (м.Львів)

Захист відбудеться "15" березня 1995 р. о 15 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.068.36.03 при Державному університеті "Львівська політехніка" за адресою: 290046, Львів-13 пл.Св.Юра 3/4, корп.8, ауд.339.

З дисертацією можна ознайомитися у Науково-технічній бібліотеці Державного університету "Львівська політехніка" за адресою: Львів-13, вул.Професорська,1.

Автореферат розісланий "16" березня 1995 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д.068.36.03
доктор хімічних наук, професор

ЖИЗНЄВСЬКИЙ В.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Принципові переваги оптичних дискових носіїв інформації в порівнянні з магнітними зумовлюють бурхливий ріст їх застосування в різноманітних галузях техніки. При виготовленні оптичних дисків широко використовуються фотополімерні матеріали (ФПМ) для рельєфоутворюючих, захисних та інших шарів.

За останні десять років особливо активно розвивається виробництво ФПМ на основі найбільш реакційноздатних акрилатних мономерів. Полімери на основі ненасичених (мет)акрилових кислот володіють рідкісним поєднанням таких цінних властивостей, як прозорість, світло-, тепло-, атмосферостійкість, еластичність, високими механічними та діелектричними характеристиками, сильною адгезією та іншими. Тому акрилатні мономери знайшли широке використання в радіоелектроніці, поліграфії, лакофарбовій промисловості, а також в технології виготовлення оптичних дисків.

Однак, на Україні та в країнах СНД відсутнє виробництво поліфункціональних акрилатних мономерів (ПФМ), що містять в молекулі два, три і більше залишків акрилової кислоти, таких як акрилові ефіри діолів та багатоатомних спиртів, які широко використовуються на Заході як зв'язуючі агенти полімерних композицій різноманітного призначення. Особливо ефективно їх використовують в складі ФПК, бо при цьому досягають найбільшу швидкість фотозатвердження. В зв'язку з цим постає актуальне завдання розробити такі ПФМ, які були б доступні у виробництві, та володіли б властивостями, необхідними для одержання високоякісних вітчизняних ФПК.

Мета дисертаційної роботи: - розробка технології одержання поліфункціональних акрилових мономерів, придатних для виготовлення оптичних дисків, дослідження їх фізико-хімічних та прикладних властивостей, а також встановлення найбільш ефективних мономерів для рельєфоутворюючого і захисного шарів оптичних дисків, дослідження основних кінетичних закономірностей їх синтезу і розробка виробничих методик промислового одержання.

Наукова новизна роботи. Вперше вивчено процес етерифікації акрилової і метакрилової кислот багатоатомними спиртами використовуючи різні гомогенні кислотні катализатори (H_2SO_4 , п-толуолсульфокислота (п-ТСК)) та новий гетерогенний кислотний катализатор - фторований сульфокатіоніт (МФ-4 СК). На основі цього роз-

роблено новий спосіб одержання поліфункціональних акрилатних мономерів.

Встановлено, що сукупне використання двох інгібіторів термopolімеризації (іонол, Cu_2Cl_2) з різним механізмом дії і розчинності у воді надійно інгібує процес термopolімеризації при етерифікації, дає змогу ефективно видаляти водорозчинний Cu_2Cl_2 на стадії промивки і забезпечує заданий вміст іонулу в готовому продукті.

Доведено, що реакція етерифікації діолів акриловою кислотою в кислому середовищі здійснюється по мономолекулярному механізму з розривом зв'язку ацил-кисень. Розрахована ефективна константа швидкості витрати акрилової кислоти в присутності каталізатора - п-ТСК та розчинника - бензолу.

Запропоновані ФПК на основі впроваджених ПІАМ для одержання рельєфуютьовуючого та захисного шарів оптичних дисків. Визначено вплив будови ПІАМ на фізико-механічні властивості цих шарів.

Практична цінність роботи. Розроблена і впроваджена технологія промислового одержання двох ПІАМ на Львівському заводі "Реактив", призначених для використання в складі оптичних дисків, що забезпечує вказаним мономерам високий вихід (більше 90%) і чистоту (більше 98%). Складені і затверджені виробничі методики синтезу, технічні умови (ТУ 6-09-50-2500-88, ТУ 6-09-50-2489-87) для випуску двох нових мономерів.

Випущено чотири дослідні партії тетраметиленакрилату (ТМДА) і оксидиетилендіакрилату (ОДЕДА) в кількості 142 кг на заводі "Реактив" (м. Львів) для розширених виробничих випробувань їх в складі ФПК, які проводились на ВО "Карат" (м. Львів). Випробування показали придатність синтезованих ПІАМ для одержання оптичних дисків, які по якості не поступаються закордонним взірцям.

Апробація роботи. По основних результатах роботи були зроблені доповіді на: Всесоюзному семінарі "Фотохимические отверждаемые полимерные композиции и применение их в народном хозяйстве" (м. Перм, 1987), Всесоюзному семінарі по радіаційній хімії олігомерів (м. Обнінськ, 1988), VI Всесоюзній нараді по фотохімії (м. Новосибірськ, 1989), Всесоюзній конференції "Радикальна полімеризація" (м. Горький, 1989), Всесоюзній нараді "Механізми реакцій нуклеофільного заміщення і приєднання" (м. Донецьк, 1991), VII Республіканській конференції по високомолекулярних сполуках (м. Рубіжне, 1991), Українському постійно діючому

семинарі "Проблеми фотохімії світлочутливих мономер-олігомерних і полімерних систем" (м. Львів, 1992), науково-технічних конференціях викладачів і співробітників Львівського політехнічного інституту (1990-1992 рр.).

Взірці впроваджених мономерів та оптичний диск, одержаний на їх основі, експонувались на ВДНГ УРСР (1990), СРСР (1989) та ДУ "Львівська політехніка" (експонується постійно з 1988 року).

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано 17 робіт, одержані два авторських свідоцтва.

Положення, що виносяться на захист:

- спосіб одержання ПФАМ, придатних для створення ФПК;
- технологія одержання ПФАМ методом прямої етерифікації в заводських умовах;
- фізико-механічні характеристики та склад ФПК для одержання рельєфнесучого і захисного шарів оптичного диску, виготовлених на основі синтезованих ПФАМ.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку літератури, додатку. Дисертація викладена на 124 сторінках машинописного тексту, включає 16 рисунків і 16 таблиць. Список літератури нараховує 248 джерела.

В першому розділі дисертації зроблено огляд і аналіз літературних даних по темі дисертації, на основі чого здійснені узагальнення і висновки про стан і перспективи розвитку досліджень по синтезу акрилових ефірів, особливостях промислових технологій їх одержання, а також використання в складі фотополімерних матеріалів для одержання оптичних дисків.

В другому розділі приводяться характеристики вихідних речовин, описані методики проведення синтезів ПФАМ і методики проведення фізико-хімічних аналізів, а також вивчення процесу фотополімеризації ПФАМ у складі ФПК. Приводиться спосіб одержання оптичних дисків.

Третій розділ присвячений вибору методу синтезу ПФАМ. З літературних джерел відомо, що такі промислові олігоєфіракрілати, як диметакрилат триєтиленгліколю (ТГМ-3), диметакрилат-біс-(триєтиленгліколь-біс-фталат) (МГФ-9) та ін., не забезпечують високої швидкості фотозатвердження, необхідної твердості і адгезії формованих шарів, характеризуються низьким ступенем перетворення при полімеризації, високою чутливістю до інгібувочої дії кисню повітря на процес затвердження, а тому вони мало придатні для

включення до складу фотополімеризуючих плівкоутворюючих композицій для оптичних дисків.

Використання поліфункціональних акрилатних мономерів дозволяє вирішувати більшість із цих проблем. Нами були запропоновані і синтезовані акрилатні мономери наступної будови - $[CH_2=C(R)-C(O)-O]_2R'$, де R - H, CH_3 ; R' - $(-CH_2-CH_2-)_n$, $(-CH_2-O-CH_2-)_n$; $n=1+3$ (див. табл.1), що ґрунтуються в основному на доступній вітчизняній сировині та забезпечують високу якість ФПК.

Використано метод прямої етерифікації акрилової кислоти відповідним гліколем в середовищі азеотропутворючого розчинника, як найбільш економічний і екологічно чистий. Досліджено вплив співвідношення - акрилова кислота / гліколь на вихід кінцевого продукту. На прикладі одержання тетраметиленгліколю встановлено, що максимальний вихід (94-95%) досягався при надлишку кислоти на 10-20% (рис.1).

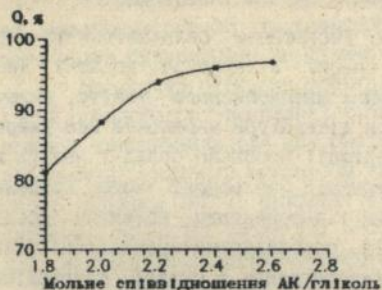


Рис.1. Вплив співвідношення АК/гліколь на вихід ТМДА (Q).

Одержані кінетичні дані при ступені перетворення АК, меншій, ніж 65% (рис.2), добре апроксимуються прямими в координатах $\lg(C_{AK0}/C_{AK})$ від часу, що відповідає кінетичному рівнянню першого порядку по кислоті (рис.3).

Кількість азеотропутворючого розчинника практично не впливає на вихід кінцевого продукту при об'ємному співвідношенні розчинник : АК, рівному (2+4):1. При меншому співвідношенні швидкість реакції сповільнюється через зниження ефективності виділення реакційної води (рис.5). Виходячи з цього було вибрано оптимальне співвідношення - розчинник : АК - (2+3):1, котре дає змогу досягнути достатньо високих початкових концентрацій акрилової кислоти (3,5+4 моль/л), при яких швидкість процесу близька до максимальної.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕЗОВАНИХ ПІАМ

N N п/п	МОНОМЕР	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекул. рефракція		Молекулярна маса		Вміст основної речовини, % мас.**	Вихід, %
				знайдена	обчислена	знайдена	обчислена		
1	ДАЕГ	1,4573	1,1146	41,6	41,8	171	170	98,0	82
2	ДАДЕГ	1,4602	1,1161	52,6	52,9	222	214	98,8	87
3	ДАТРЕГ	1,4641	1,1139	64,0	64,0	267	258	98,6	83
4	ДАТЕГ	1,4664	1,1250	74,4	75,0	314	302	98,5	86
5	ДАПЕГ	1,4679	1,1231	85,6	86,1	353	346	98,4	79
6	ДАРЕГ	1,4696	1,1172	97,4	97,2	398	390	97,9	77
7	ГМДА	1,4563	1,0642	50,7	50,7	205	198	98,7	95
8	ГМДА	1,4588	1,0239	60,4	60,4	238	226	98,9	96
9	ОМДА	1,4592	0,9987	69,6	69,7	261	254	98,1	92
10	ЛМДА	1,4554*	0,9591*	87,8	88,3	319	310	97,3	91
11	ДМЕДФП	1,5472	1,1310	126,9	126,7	469	453	96,2	83
12	ДАЕДФП	1,5539	1,1626	117,0	117,3	433	425	97,0	84
13	ДМПДФП	1,5358	1,0985	136,3	135,4	498	481	96,5	81
14	ДАПДФП	1,5372	1,1185	126,4	126,7	467	452	97,6	85

* - при значенні T = 308 K;

** - визначений по ефірному числу.

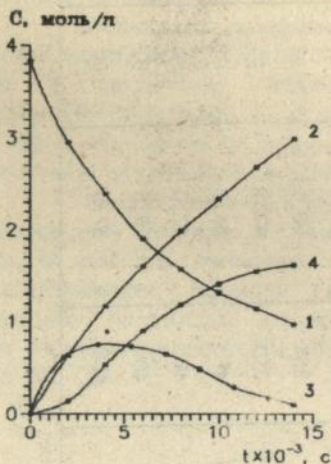


Рис.2. Кінетичні криві витрати АК(1), накопичення води(2), моноакрилату(3) та діакрилату(4) для реакції етерифікації при одержанні тетраметилендіакрилату.

Методом газорідинної хроматографії (ГРХ) було встановлено, що визначальний вплив на співвідношення швидкостей основної і побічних реакцій має будова і концентрація каталізатора (рис.3 і рис.4). Максимальні виходи діефіру (95-97%) досягнуто при використанні як каталізаторів п-ТСК і фторованого сульфокатіоніту марки МД-4 СК, який має будову: $[-CF_2-CF_2-CF-CF_2-]_n$

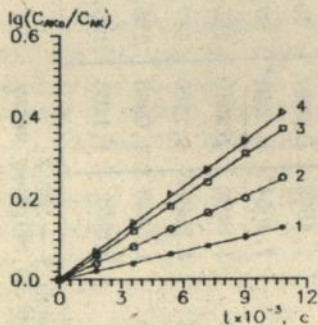
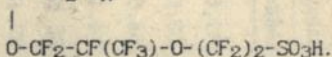


Рис.3. Залежність $\lg[C_{акс}/C_{ак}]$ від часу в реакції етерифікації тетраметиленгліколю АК при різних концентраціях каталізатора - п-ТСК (моль/л). 1 - 0,05; 2-0,10; 3-0,16; 4 - 0,21.

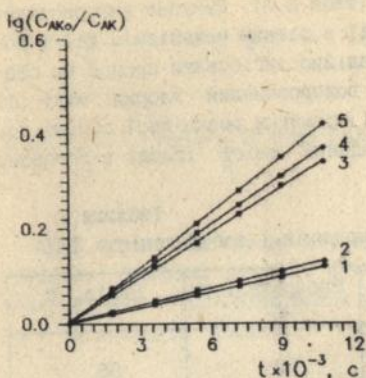


Рис.4. Залежність $\lg[AK_0]/[AK]$ від часу в реакції етерифікації тетраметилгліколю АК при різних каталізаторах: 1 - КУ-2/8; 2 - H_3PO_4 ; 3 - МТ-4 СК; 4 - п-ТСК; 5 - H_2SO_4 . Концентрація сульфогруп в реакційній масі - 0,16 моль/л.

При цьому одержуються мономери не забруднені твердими мікрочастинками зруйнованого каталізатора, як у випадку використання сульфокатіоніту КУ-2/8, а також продуктами його розчинення і осмолення. Це приводить до покращення якості оптичних дисків, проте його доцільно використовувати для одержання безбарвних мономерів лише в лабораторних умовах через високу вартість сульфокатіоніту МТ-4 СК. Тому для промислового синтезу пропонується п-ТСК, застосування якої забезпечує одержання мономерів з комплексом властивостей, необхідних для тиражування оптичних дисків.

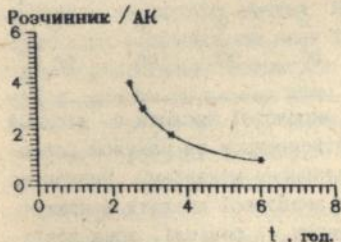


Рис.5. Вплив співвідношення розчинник / АК на тривалість синтезу ТМДА.

Знайдено, що при збільшенні концентрації п-ТСК, понад 0,16 моль/л вихід кінцевого продукту і константа швидкості реакції зростають незначно, проте погіршується забарвленість мономерів.

Встановлена найбільш ефективна інгібуюча система (іонол- Cu_2Cl_2) та мінімальна кількість інгібіторів (іонолу - 0,2%, Cu_2Cl_2 - 0,4% від маси вихідної АК), котра необхідна для запобі-

гання реакції термopolімеризації (табл.2,3). Сукупне використання двох інгібіторів термopolімеризації з різним механізмом дії і розчинністю у воді дає можливість надійно інгібувати процес на стадії синтезу і ефективно видаляти водорозчинний хлорид міді (І) після завершення реакції на стадії промивки реакційної суміші водними розчинами, що забезпечує заданий вміст іонулу в готовому мономері.

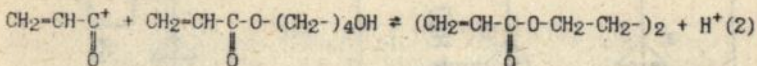
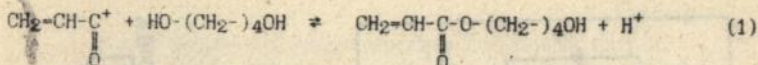
Таблиця 2
Вплив інгібуючих систем на вихід і забарвленість ТМДА

Система інгібіторів	Концентрація від маси АК, %	Забарвленість од.	Вихід, %
Іонол - БХ	0,2 - 0,4	20	85
Іонол - МГХ	0,2 - 0,4	15	86
Іонол - Cu_2Cl_2	0,2 - 0,4	3	90

Таблиця 3
Вплив концентрації інгібіторів на вихід і забарвленість ДАДЕТ

Іонол: Cu_2Cl_2 концентрац., %	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	0,1	0,2	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Забарвленість, од.	1	1	1	3	3	3	3
Вихід, %	65	77	85	90	93	96	96

Доведено, що реакція взаємодії акрилової кислоти з діолами в присутності кислих каталізаторів здійснюється за рахунок розриву зв'язку ацил-кисень по мономолекулярному механізму. Визначена ефективна константа швидкості витрати акрилової кислоти в присутності п-толуолсульфокислоти в розчиннику - бензолі, вона дорівнює $4,89 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с. Розраховано, що швидкість реакції взаємодії іону ацилю з тетраметиленгліколем (1) в 2,7 разів більша, ніж з моноакрилатом тетраметиленгліколю (2). Таке співвідношення констант швидкостей реакцій (1) і (2) цілком ймовірне, тому що тетраметиленгліколь має дві реакційноздатні функціональні групи і меншу молекулярну масу по відношенню до диакрилату тетраметиленгліколю.



На основі приведених кінетичних досліджень, а також вивчення впливу основних факторів на процес етерифікації були встановлені оптимальні співвідношення реагентів, каталізатора, розчинника і інгібіторів (табл.4).

Таблиця 4
Оптимальні умови синтезу ТМДА і ДАДЕГ

Співвідношення, моль		Каталізатор, моль/л	Інгібітор, $\times 10^{-2}$, моль/л	
АК гліколь	Бензол АК		Іонол	Cu_2Cl_2
2,2-2,4:1	2-3:1	0,16	0,15	0,3

Четвертий розділ присвячений розробці технології одержання ПФАМ в заводських умовах. На Львівському заводі "Реактив" була опробована запропонована нами технологічна схема виробництва найбільш перспективних мономерів (рис.6), яка забезпечила високі виходи і чистоту одержаним ПФАМ.

У п'ятому розділі вивчався вплив будови синтезованих ПФАМ на процес фотополімеризації, властивості ФПК і якість оптичних дисків. При виборі найбільш перспективних мономерів для створення рельєфнесучого та захисного шару оптичних дисків були вивчені властивості полімерних плівок, виготовлених на основі цих мономерів. Основними критеріями вибору були: тривалість фотополімеризації, ступінь перетворення композицій, мікротвердість полімерних плівок і коефіцієнт усадки при затвердженні. В таблиці 5 приведені результати вивчення фізико-механічних характеристик полімерних плівок, сформованих при фотозатвердженні синтезованих мономерів.

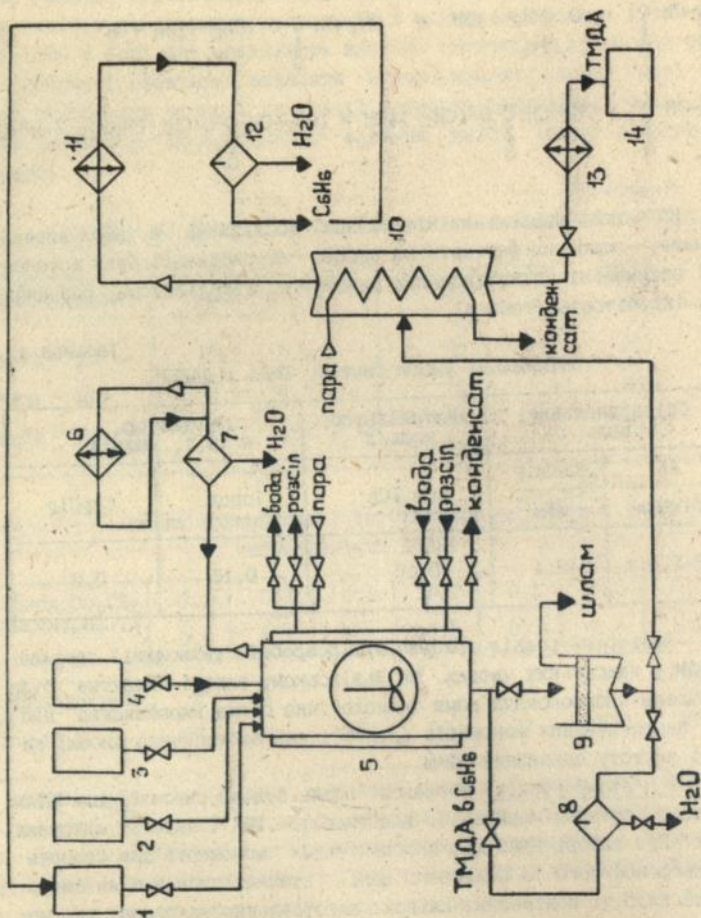


Рис. 6. Технологічна схема виробництва ПАМ.

1-4 - мірники; 5 - реактор-нейтралізатор; 6, 11, 13 - холодильники; 7, 8, 12 - сепаратори; 9 - вакуум-фільтр; 10 - випарник; 14 - збірник ТМДА.

Таблиця 5.

Фізико-механічні характеристики полімерних плівок,
сформованих при УФ-затвердженні синтезованих мономерів

Мономер	Час повного фотозатвердження, с	Вміст (золь) фракції, %	Конверсія подвійних зв'язків, %	Мікротвердість МПа	Коеф-т усадки затвердження, %	Адгезія до алюмінієвого покриття 10^{-3} МПа	Відношення сигнал/шум, дБ
ГМДА	120	2,5	95,1	2,4	16,3	20,0	55,0
ГМДА	120	2,0	97,2	2,0	12,6	13,3	50,0
ОМДА	120	1,8	97,8	1,8	10,1	9,6	46,1
ДАДЕГ	300	6,0	85,1	1,8	13,0	19,1	48,2
ДАДЕГ*	600	2,3	97,9	2,8	17,0	24,6	52,0
ДАТРЕГ	150	3,8	87,4	1,5	11,8	17,3	45,7
ДАТЕГ	150	3,0	88,1	1,3	10,3	12,6	43,3
ДАПЕГ	150	3,0	88,6	1,2	9,2	10,8	41,6
ДАРЕГ	150	3,0	88,9	1,2	8,7	10,0	40,5

* - приведені показники, досягнуті в процесі дополімеризації

Як випливає з цих даних, найкраще поєднання фізико-механічних характеристик сформованих фотополімерних плівок дає використання ОМДА і ГМДА. Але через відсутність на Україні та в країнах СНД вихідних спиртів - октандіолу та гександіолу - їх використання для виробництва рельєфоутворюючого покриття оптичних дисків в нашій країні неможливе. Тому було вибрано ГМДА як найближчий по гомологічному ряду та фізико-механічних властивостях до цих мономерів. Підвищений коефіцієнт усадки при його затвердженні усувається використанням епоксинакрилатів (ЕАС) як додаткового компоненту фотополімерних композицій для рельєфоутворюючого шару. Для встановлення найбільш ефективної долі епоксинакрилату в складі ФПК вивчали залежність мікротвердості і коефіцієнту усадки фотополімерних плівок від співвідношення компонентів композиції і марки епоксинакрилату.

Запропонована фотополімерна композиція А (табл.6), яка має мікротвердість фотополімерного шару - 3,7 МПа, суттєво вищу ніж у закордонного аналогу (композиція В)

Таблиця 6

Фізико - механічні характеристики розробленого (А) і зарубіжного (В) рельєфоутворюючих шарів оптичних дисків

Композиція	Склад	% мас.	Час фотозатвердження в інертній атмосфері, с	Об'ємна усадка, %	Мікротвердість, МПа
А	ГМДА	62	6	9,7	3,7
	ЕАС	32			
	N - ВП	5			
	Фотоініціатор	1			
В	ГМДА	99	6	12,6	2,0
	Фотоініціатор	1			

При виготовленні захисного шару оптичних дисків необхідно, щоб він міцно прилипав до алюмінієвого покриття. Із всіх досліджуваних мономерів найкращу адгезію забезпечує ДАДЕГ (табл.5). Тому цей мономер був вибраний для створення захисного шару оптичних дисків. Основні недоліки, такі як збільшений час фотополімеризації, підвищений коефіцієнт усадки при затвердженні усували, модифікуючи систему на основі ДАДЕГ епоксикарилатними олігомерами. Найкращою виявилась захисна композиція такого складу (%мас.): ЕАС-637 - 42; ЕАС-655 - 14; ДАДЕГ - 14, бутанол-1 - 30.

При порівнянні цієї захисної ФПК і закордонного лаку, що використовується для захисту металізованих шарів компакт-дисків багатьма фірмами - виготовлювачами оптичних дисків, бачимо переваги розробленої композиції по величинах об'ємної усадки при фотозатвердженні і поверхневій твердості покриття (табл.7).

Особливий інтерес становить розробка ФПК для формування суцільних (товщиною 1,0-1,5 мм) підкладок оптичних дисків. З метою створення таких ФПК були синтезовані і досліджені ди(мет)акрилати оксиалкільованого дифенілолпропану (Д(М)АОДФ). Фізико-механічні властивості полімерних плівок, сформованих при УФ-затвердженні цих мономерів подані в таблиці 8.

Таблиця 7

Фізико - механічні характеристики розробленого (А) та зарубіжного (В) захисного шарів оптичних дисків

Композиція	Склад	% мас.	Час фотозатвердження, с	Об'ємна усадка, %	Мікротвердість, МПа
А	ЕАС-637	42	8	8,0	2,8
	ЕАС-655	13			
	ДАДЕГ	14			
	Бутанол-1	30			
	Фотоініціатор	1			
В	Лак-17	100	4	11,0	1,9

Таблиця 8

Фізико-механічні характеристики полімерних плівок сформованих при УФ-затвердженні синтезованих мономерів

Скорочена назва мономеру	Час фотозатвердження, с	Об'ємна усадка, %	Твердість, МПа	Водопоглинання
ДАЕДФП	6	5,9	160	0,21
ДМЕДФП	6	5,8	180	0,28
ДАПДФП	6	5,7	172	0,30
ДМПДФП	6	5,5	188	0,4
ОКМК-1	15	10,6	150	1,8

Порівнюючи їх властивості з відомим олігокарбонатметакрилатом (ОКМК-1) бачимо, що метакрилати на основі ДФП мають меншу об'ємну усадку та коефіцієнт водопоглинання і їх можна рекомендувати для виробництва суцільних підкладок оптичних дисків.

ВИСНОВКИ

1. Розроблений новий спосіб синтезу та промислова технологія одержання поліфункціональних акрилатних мономерів, які придатні для використання при одержанні рельєфотворюючого та захисного шарів оптичних дисків.

2. Вперше в Україні синтезовано дванадцять нових ПФАМ і вивчені їх фізико-хімічні та прикладні властивості. Будова мономерів підтверджена хімічними методами, ІЧ-спектроскопією та газорідною хроматографією.

3. На основі кінетичних закономірностей синтезу найбільш перспективним ПФАМ вивчені і обґрунтовані оптимальні умови їх лабораторного та промислового одержання.

4. Розроблена принципова технологічна схема виробництва ПФАМ, яка дозволяє одержувати високочисті мономери для оптичних дисків забезпечує зменшення кількості стічних вод. Складені і затверджені лабораторні та виробничі методики синтезу, технічні умови випуску двох нових мономерів.

5. Впроваджена технологія одержання нових ПФАМ на Львівському заводі "Реактив", де випущено чотири дослідних збірці тетраметилендіакрилату та оксидиетилендіакрилату в кількості 142 кг і здійснені їх міжвідомчі приймальні випробування. Документально підтверджений економічний ефект на захисний матеріал з використанням оксидиетилендіакрилату в цінах 1987 року становив 1 млн. 381 тис. крб. на рік.

6. Встановлений вплив будови синтезованих мономерів та їх концентрацій в складі ФПК на кінетику фотохімічних перетворень і властивості одержаних фотополімерних матеріалів.

7. Запропоновані фотополімерні композиції на основі впровадження ПФАМ для одержання рельєфнесучого та захисного шарів оптичних дисків.

Основний зміст дисертації викладений в роботах:

1. Рот А.С., Цюшко Ф.И., Ятчишин И.И., Семенюк И.В. и др. Полифункциональные акриловые мономеры для фотоотверждаемых композиций. // Лакокрасочные материалы и их применение. - 1987, N 5, с.15-17.
2. Рот А.С., Ятчишин И.И., Семенюк И.В. и др. Фотополимеризующая рельефообразующая композиция для оптических дисков. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1988, с.26-27.
3. Терлецька М.М., Семенюк І.В., Ятчишин Й.Й., Цюшко Ф.І. - Синтез діакрилатів оксидиетиленгліколів. // Вісник Львівського політехнічного інституту, Львів, - 1990, N 241, с. 23-24.
4. Ковальський Я.П., Семенюк І.В., Іваник З.В. - Дослідження УФ-ініційованої полімеризації діакрилатів діолів методом ІЧ-спектроскопії. - Вісник Львівського політехнічного інституту. Львів, 1991, N 250, с. 3-4.
5. Семенюк І.В., Шафранська О.Т., Ятчишин Й.Й., Цюшко Ф.І. Синтез диметакрилату оксидиетильованого дифенілолпропану для фотополімерних композицій. - Вісник Львівського політехнічного інститу-

- ту, 1992, N 260, с.27-28.
6. А.С. N 4693536 (СССР), Фотополимеризующийся состав для защиты отражающих алюминиевых слоев оптических дисков. // Рот А.С., Семенюк И.В., Ятчишин И.И. и др. Зарегистрировано 26.06.90.
 7. А.С. N 1799613 (СССР), Способ получения акриловых эфиров гликолей, // Ятчишин И.И., Цюпко Ф.И., Семенюк И.В., Рот А.С., Гида В.М. 7.03.93 р., бюл. N 9, 10 с.
 8. Семенюк И.В., Цюпко Ф.И., Ятчишин И.И. и др. Акриловые мономеры для фотополимеризующихся защитных композиций оптических дисков. // Тез. Всес. семинара по радиационной химии олигомеров, Обнинск. - 1988, с.21.
 9. Ятчишин И.И., Цюпко Ф.И., Рот А.С., Семенюк И.В. Оптимизация синтеза полифункциональных акриловых мономеров - компонентов рельефообразующих слоев оптических дисков. // Тез. Всес. семинара "Фотохимически отверждаемые полимерные композиции и применение их в народном хозяйстве", Пермь. - 1987, с.22-23.
 10. Семенюк И.В., Терлецкая М.М. Синтез акриловых мономеров для фотополимеризующихся композиций. // Тез. Московской гор. конференц. молодых ученых и студентов по химии и хим.технологии. - Москва, 1988, с.18.
 11. Семенюк И.В., Терлецкая М.М. Полифункциональные акриловые мономеры для фотополимеризующихся композиций. // Материалы научной конференции молодых ученых Одесского гос. университета. Одесса, 1988, с.25.
 12. Рот А.С., Семенюк И.В., Цюпко Ф.И. Изучение фотоиницированной полимеризации диакрилатов гликолей. // Тез. докладов на VI Всес. совещ. по фотохимии. Новосибирск, 1989, с.375.
 13. Ятчишин И.И., Семенюк И.В., Цюпко Ф.И. Акриловые мономеры для фотополимеризующихся композиций. // Каталог ВДНХ СССР "Химическая технология и новые материалы". - Киев "Реклама", 1989, с.5-6.
 14. Семенюк И.В., Ятчишин И.И., Цюпко Ф.И. и др. Акриловые мономеры для фотоиницированной радикальной полимеризации. // Тез. Всес. конференц. "Радикальная полимеризация". - Горький, 1989, с.11.
 15. Ятчишин И.И., Цюпко Ф.И., Семенюк И.В. Катализ реакций (мет)акрилирования соединений с подвижными атомами водорода. // Тез. докладов на Всес. совещ. "Механизмы реакций нуклеофильного замещения и присоединения". Донецк, 1991, с.159.
 16. Marshalok G.O., Yatchyshyn I.I., Kovalskii Ya.P., Semenyuk I.V. Free Radical Polymerizing Monomers for Water-Stable Pharmaceu-

tical Compositions. // Ukrainian - French Symposium "Condensed Matter: Science & Industry", Lviv, 20-27 February 1993.

17. Marshalok G.O., Voloshinec V.A., Kovalskii Ya.P., Van-Chin-Syan Yu.Ya., Semenyuk I.V. Polyfunctional methacrylates for production of acrylic dispersions. // International Symposium "Polymers at the phase boundary", Lviv, October, 25-29, 1994.

Список умовних позначень:

ПФММ - поліфункціональні акрилатні мономери; п-ТСК - пара-толуолсульфокислота; ФПК - фотополімерна композиція; ДАЕТ, ДАДЕТ, ДАТРЕТ, ДАТЕТ, ДАПЕТ, ДАГЕТ - відповідно диакрилати етилен-, диетилен-, триетилен-, тетраетилен-, пентаетилен-, гексаетиленгліколю; ТМДА, ГМДА, ОМДА, ДМДА - відповідно диакрилати тетраметилен-, гексаметилен-, октаметилен-, додекаметиленгліколю; ДМЕДФП, ДАЕДФП - відповідно диметакрилат і диакрилат етоксильованого дифенілолпропану; ДМЦДФП, ДАЦДФП - відповідно диметакрилат і диакрилат пропоксильованого дифенілолпропану; ЕАС - епоксидакрилат; N-ВП - N-вінілпіролідон.

АНОТАЦІЯ

Семенюк І.В. Розробка технології отримання акрилатних мономерів для виробництва оптичних дисків.

Дисертація на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04. - Технология продуктов тяжёлого (или основного) органического синтеза, Государственный университет "Львовская политехника", Львов, 1995.

Защищается 17 работ, в которых:

- розробан новий спосіб синтезу поліфункціональних акрилатних мономерів (ПФММ);
- синтезовані 14 (мет)акрилатних мономерів і вивчені їх фізико-хімічні властивості;
- введена технологія отримання ПФММ на Львівському заводі "Реактив";
- пропонується фотополімерні композиції на основі розроблених ПФММ для отримання рельєфообразующого і захисного шарів оптичних дисків.

КЛЮЧОВІ СЛОВА:

поліфункціональні акрилатні мономери, фотополімерна композиція, метод синтезу, фізико-хімічні властивості, кінетичні дослідження механізму реакції.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

Semenyuk I.V. Development of acrylate monomer production technology for use in optical disk manufacturing.

Dissertation for the scientific degree of candidate of technical sciences on speciality 05.17.04 - Technology of products of heavy (or basic) organic synthesis. State university "Lvivska Polytechnika", Lviv, 1995

17 works are being defended which include the followings:

A new method for polyfunctional acrylate monomer (PFAM) synthesis has been developed. 14 (meth)acrylate monomers were synthesized and their physico-chemical properties were studied. On the basis of the developed technology, a PFAM production line was introduced in Lviv chemical plant "Reactive". Photopolymer compositions on the basis of the developed PFAM are proposed to obtain relief-developing and protective layers on optical discs.

Keywords:

Polyfunctional acrylate monomers, photopolymeric composition, method of synthesis, physico-chemical properties, kinetic investigation of reaction mechanism.



Підл. до друку 2.02.95. Формат 60x84¹/16
Папір друк. Б 2. Офс. друк. Умовн. друк. арк. 425
Умовн. фарб-відб. 1.25. Умовн. видав. арк. 411
Тираж 100 прим. Зам. 001. Безплатно

ДУЛП 290646 Львів-13, Ст.Бандери, 12

Дільниця оперативного друку ДУЛП
Львів, вул. Городоцька, 266

AB 31.904

AB 31.904