

POLIMERY

TWORZYWA WIELKOCZĄSTECZKOWE

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

KRZYSZTOF KARPIŃSKI, TOMASZ PROT

Wyższa Szkoła Inżynierska im. K. Pułaskiego
ITO, Zakład Chemii Polimerów
Radom

Inicjatory fotopolimeryzacji i fotosieciowania

CZ. I. INICJATORY POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ

Względy praktyczne, ekonomiczne oraz ekologiczne decydują o prowadzeniu intensywnych badań i poszukiwań coraz bardziej prostych i „czystych” technologii przemysłowych. Dotyczy to zwłaszcza technologii stosowanych w przemyśle chemicznym, należącym z jednej strony do grupy najbardziej energochłonnych i groźnych dla środowiska naturalnego, z drugiej zaś — dostarczającym produktów niezbędnych we wszystkich dziedzinach działalności człowieka. Wśród technologii stosowanych w syntezie organicznej istotną pozycję zajmują procesy, w których otrzymuje się produkty wielkocząsteczkowe. Pochłanianie przez materię energii promienistej i możliwość jej przemiany w chemiczną energię tworzenia i rozpadu wiązań absorbuje chemików od kilkudziesięciu lat, jednak dopiero ostatnie dwudziestolecie przyniosło liczne technologie fotochemiczne wykorzystywane na wielką skalę w praktyce. Rozwój technik spektralnych pozwolił na poznanie struktury i przemian, jakim ulegają cząsteczki związków chemicznych, wzbudzone zaabsorbowanym promieniowaniem, a w konsekwencji umożliwił zużytkowanie tych zjawisk w praktyce przemysłowej.

Indukowane promieniowaniem elektromagnetycznym tworzenie rodników wykorzystano do inicjowania polimeryzacji rodnikowej.

Spśród wielu względów, decydujących o przewadze metod fotochemicznych nad znanymi i dotychczas stosowanymi metodami konwencjonalnymi, należy wymienić:

- bardziej wydajne wykorzystanie energii dostarczonej w postaci promienistej;
- przebieganie procesu z dużą szybkością w łagodnych warunkach;
- 100-proc. konwersja substratów;
- możliwość ścisłej kontroli kinetyki reakcji;
- mała przestrzeń wymagana do zainstalowania aparatury;
- możliwość selektywnego prowadzenia procesu fotochemicznego w wybranej części mieszaniny reakcyjnej;
- wyeliminowanie lub drastyczne ograniczenie niebezpieczeństwa skażenia środowiska naturalnego.

Fotoinicjowanie promieniowaniem UV-Vis*) polimeryzacji rodnikowej wielofunkcyjnych monomerów stanowi podstawę wielu procesów o dużym znaczeniu przemysłowym [1, 2]:

- utwardzanie powłok na tworzywach konstrukcyjnych pochodzenia naturalnego i na tworzywach sztucznych (lakiery, powłoki antykorozyjne itp.);

- szczepienie monomerami innych materiałów polimerowych;
- utwardzanie offsetowych farb drukarskich;
- utwardzanie lepiszczy i past uszczelniających;
- fotolitolgraficzne wytwarzanie układów drukowanych i obwodów scalonych o wysokim stopniu integracji.

Należy dodać, że w ciągu ostatnich lat wprowadzono do użytku technologie wykorzystujące fakt generowania przez wzbudzone cząsteczki jonów zdolnych do inicjowania polimeryzacji jonowej [3–5]. Omówienie fotoinicjatorów polimeryzacji kationowej będzie przedmiotem drugiej części niniejszego opracowania.

PODZIAŁ I MECHANIZMY INDUKOWANIA POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ PROMIENIOWANIEM UV-Vis

Reakcje polimeryzacji indukowane promieniowaniem UV-Vis dzieli się na dwie zasadnicze grupy:

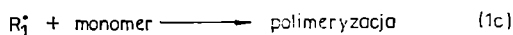
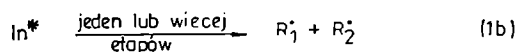
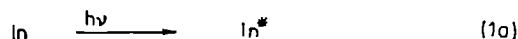
- Fotopolimeryzację, w której reagują ze sobą cząsteczki monomerów bezpośrednio wzbudzone zaabsorbowanym promieniowaniem.

- Polimeryzację fotoinicjowaną, indukowaną przez wzbudzone zaabsorbowanym promieniowaniem cząsteczki fotoinicjatora lub fotouczulacza (sensybilizatora).

Specyficzna budowa chemiczna związków tworzących różnorodne układy fotoinicjujące oraz rodzaj przemian, jakim ulegają we wzbudzonych stanach elektronowych, zdecydowały o przedstawieniu w niniejszym opracowaniu jedynie drugiej z wymienionych grup polimeryzacji.

Zgodnie z obecnym stanem wiedzy zaproponowano następujące mechanizmy indukowania polimeryzacji rodnikowej przez wzbudzone cząsteczki [6, 7]:

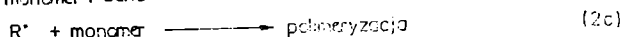
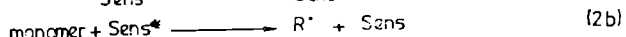
1. Reakcje fragmentacji wzbudzonych cząsteczek fotoinicjatora na pary rodników



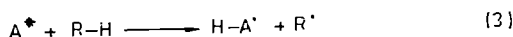
2. Przeniesienie energii ze wzbudzonej cząsteczki na reaktywne wiązanie podwójne monomeru; cząsteczkę przenoszącą energię nazywamy fotouczulaczem (sensybilizatorem),

*) Promieniowanie nadfioletowe i widzialne.

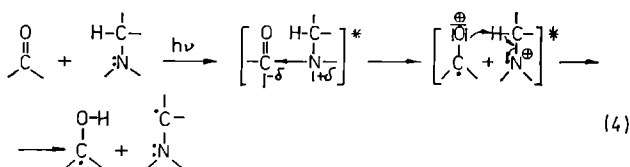
gdź w przeciwieństwie do fotoinicjatora nie ulega ona w trakcie procesu żadnym przemianom chemicznym



3. Oderwanie przez wzbudzoną cząsteczkę atomu wodoru od monomeru lub innego składnika mieszaniny polimeryzacyjnej, prowadzące do powstania dwóch rodników różniących się reaktywnością

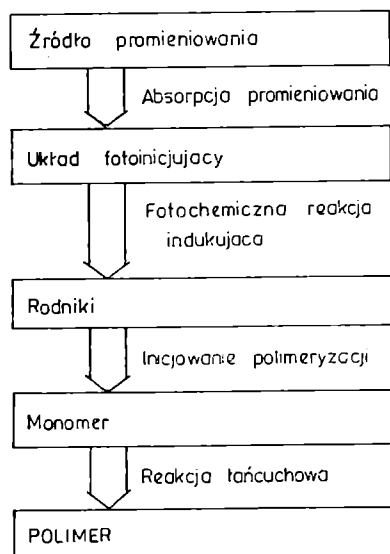


4. Tworzenie przez wzbudzone cząsteczki kompleksów („ekscypleksów”), których przemiany z przeniesieniem protonu poprzedzonym przeniesieniem elektronu prowadzą do powstania rodników; są to np. kompleksy wzbudzonych ketonów z aminami



FOTOINICJOWANA POLIMERYZACJA RODNIKOWA

Przemiany zachodzące w inicjowanej promieniowaniem UV-Vis polimeryzacji rodnikowej ilustruje rys. 1:



Rys. 1. Schemat przemian zachodzących w trakcie fotoinicjowania polimeryzacji rodnikowej

Decydujący wpływ na przebieg fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej wywierają następujące czynniki:

- źródło promieniowania,
- układ fotoinicjujący,
- układ polimeryzujący.

Źródła promieniowania [8]

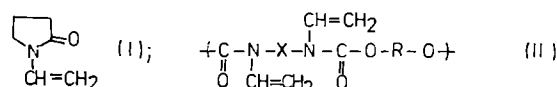
W zależności od energii potrzebnej do zainicjowania polimeryzacji, stosowano różne źródła promieniowania elektromagnetycznego. Były nimi źródła emitujące: promieniowanie γ , wiązki przyspieszonych elektronów, wszystkie zakresy UV i krótkofalowy obszar światła widzialnego, światło monochromatyczne (lasery). Ponieważ stosowane w praktyce przemysłowej układy fotoinicjujące wymagają do aktywne-

go wzbudzenia elektronowego energii rzędu 300–400 kJ/mol, używa się z reguły lampy emitujące promieniowanie o długości fali 400–300 nm, tzn. w krótkofalowym obszarze światła widzialnego i w bliskim nadfiolecie.

Pasma emisji w tym zakresie mają m.in. średniociśnieniowe lampy rtęciowe [9].

Układ polimeryzujący [10–12]

W skład różnorodnych, badanych i stosowanych w praktyce przemysłowej układów polimeryzujących wchodzi zarówno monomery oraz oligomery, jak i reaktywne polimery. Dominującą rolę wśród nich odgrywają pochodne zawierające ugrupowanie winylowe, głównie związki akrylowe (estry, etery), styren, a ostatnio również N-winylopirolidon i poli(N-winylouretan) (odpowiednio I i II).



gdzie $\text{X} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$;

$\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2$,

Duża możliwość kombinacji — rodzaju i liczby grup funkcyjnych, długości łańcucha i stopnia jego rozgałęzienia w monomerach, oligomerach oraz reaktywnych polimerach — stwarzają korzystne perspektywy praktycznego wykorzystania indukowanej promieniowaniem UV-Vis polimeryzacji do otrzymywania polimerów o różnorodnych właściwościach.

Układ fotoinicjujący

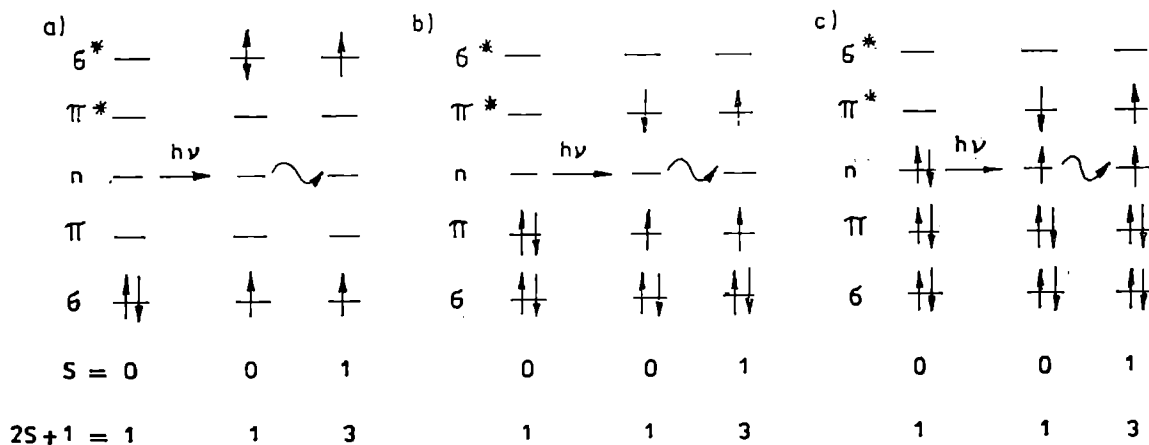
Zaabsorbowaniu przez cząsteczkę związku chemicznego promieniowania o odpowiedniej długości fali towarzyszy wzbudzenie jednego z elektronów wiążących orbitali molekularnych (σ albo π) lub niewiążącego orbitalu atomowego (n) na energetycznie wyższy orbital antywiązący: σ^* lub π^* (rys. 2).

Takie przejście elektronowe może odbyć się z zachowaniem lub inwersją spinu wzbudzonego elektronu. Z faktem tym wiąże się zachowanie lub zmiana multipletowości wzbudzonej cząsteczki względem stanu podstawowego (multipletowość cząsteczki określa wyrażenie $2S+1$, gdzie S jest wypadkowym spinem elektronowym cząsteczki). Z punktu widzenia reguł kwantowych, przejścia elektronowe ze zmianą multipletowości są wzbronione i istotnie w widmach absorpcyjnych obserwuje się je bardzo rzadko. Czas życia stanów wzbudzonych jest krótki i cząsteczka dąży do szybkiej dezaktywacji do stanu podstawowego. Istnieje wiele możliwości oddania nadmiaru energii przez wzbudzoną cząsteczkę, co ilustruje rys. 3 [13].

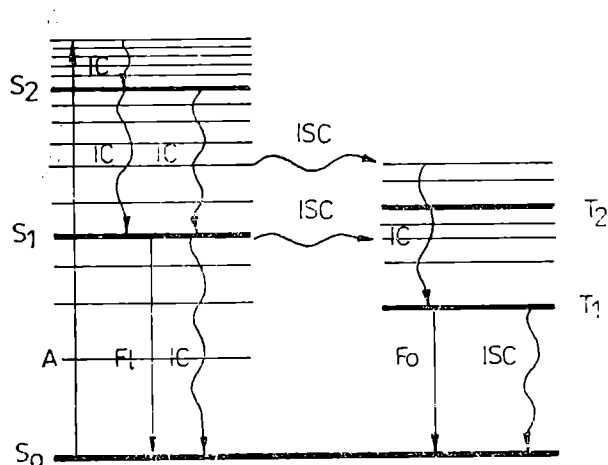
Absorpcja promieniowania powoduje wzbudzenie cząsteczki do jednego z poziomów oscylacyjnych stanu elektronowego, np. S_1 . Dezaktywacja może nastąpić dzięki wypromieniowaniu przez cząsteczkę kwantu światła o tej samej częstotliwości co zaabsorbowane. Na ogół jednak, w pierwszym etapie dezaktywacji, cząsteczka pozbywa się nadmiaru energii w sposób bezpromienisty, dzięki przejściu przez kolejne, nakładające się poziomy oscylacyjne sąsiednich stanów elektronowych aż do podstawowego poziomu oscylacyjnego stanu S_1 . Przejście bezpromieniste takiego typu nosi nazwę konwersji wewnętrznej (IC).

Zbyt duże różnice pomiędzy kolejnymi poziomami oscylacyjnymi stanu podstawowego hamują możliwość dalszej dezaktywacji bezpromienistej i z tego względu przejścia $S_1 \rightarrow S_0$ są na ogół przejściami promienistymi (fluorescencja).

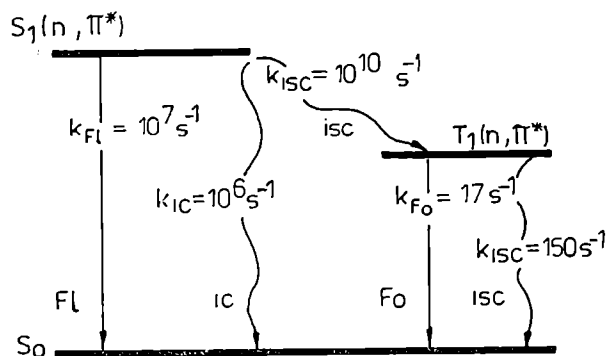
Jakkolwiek, jak już wcześniej wspomnieliśmy, przejścia ze zmianą multipletowości cząsteczki są wzbronione, to w wypadku cząsteczek wieloatomowych obserwuje się je stosunkowo często. Przejście $S_1 \rightarrow T_1$ jest przejściem bezpromienistym i nosi nazwę konwersji interkombinacyjnej (ISC). Dalsza dezaktywacja cząsteczki ze stanu wzbudzonego T_1 może odbyć się poprzez wypromieniowanie kwantu światła o energii odpowiadającej różnicy pomiędzy poziomami elektronowymi T_1 a S_0 (fosforescencja) lub bezpromienicie poprzez kolejne poziomy oscylacyjne stanu S_0 . Wzbroniony charakter przejścia $T_1 \rightarrow S_0$ oraz duże różnice pomiędzy energiami kolejnych poziomów oscylacyjnych stanu podsta-



Rys. 2. Schematy możliwych przejść elektronowych w absorbującej promieniowanie elektromagnetyczne cząsteczce związku chemicznego. σ , π , σ^* , π^* — orbitale molekularne wiążące i antywiążące, n — orbital atomowy niewiążący, S — całkowity spin elektronowy cząsteczki, $2S+1$ — multipletowość cząsteczki



Rys. 3. Schemat przejść energetycznych w cząsteczce wzbudzonej zaabsorbowanym promieniowaniem elektromagnetycznym. Strzałki proste symbolizują przejścia promieniste, wężykowate — bezpromieniste. A — absorpcja, Fl — fluorescencja, Fo — fosforescencja, IC — konwersja wewnętrzna, ISC — konwersja interkombinacyjna



Rys. 4. Stałe szybkości przejść energetycznych — promienistych i bezpromienistych — w cząsteczce typowego fotoinicjatora — benzofenonu

wowego S_1 , zmniejszając szybkość dezaktywacji stanu T_1 . Stąd wynika długi czas życia tego stanu ($>10^{-8} \text{ s}$) w porównaniu z czasem życia stanu S_1 ($<10^{-9} \text{ s}$).

Długie czasy życia stanów, w których cząsteczka ma nadmiar energii oraz osłabiony charakter wiązania (tworzonego przez dwa elektrony na różnych orbitalach i o równoległych spinach) decydują o możliwości zachodzenia przemian chemicznych z udziałem takich cząsteczek. Są to na ogół przemiany, w których przejściowo powstają rodniki — bądź w wyniku rozpadu wewnątrzcząsteczkowego, bądź też oddziaływań cząsteczki wzbudzonej z innymi.

Stałe szybkości przejść interkombinacyjnych zawierają się zazwyczaj w granicach 10^6 – 10^9 s^{-1} . Rys. 4 obrazuje szybkość wszystkich przemian zachodzących w typowym fotoinicjatorze na przykładzie schematu Jabłońskiego dotyczącego benzofenonu. Schemat ten zawiera wartości liczbowe stałych szybkości poszczególnych przejść [13].

FOTOCINICJATORY POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ

Powszechne dążenie do wprowadzenia fotoinicjowanej polimeryzacji rodnikowej do praktyki przemysłowej spowodowało gwałtowny rozwój poszukiwań najwydajniejszych fotoinicjatorów tej reakcji. Dalszą część naszego artykułu poświęcamy przeglądowi niektórych grup związków wykorzystywanych w prowadzonych na skalę przemysłową procesach fotochemicznych, głównie w fotosieciowaniu.

Wymagania w stosunku do związków stosowanych jako fotoinicjatory

Znajomość procesów zachodzących w cząsteczkach wzbudzonych promieniowaniem elektromagnetycznym pozwala na sformułowanie zasadniczych warunków, jakie muszą spełniać związki o spodziewanych właściwościach fotoinicjujących:

- zdolność absorbowania padającego promieniowania elektromagnetycznego o energii odpowiadającej energii przejść elektronowych;
- duże prawdopodobieństwo zachodzenia bezpromienistej konwersji interkombinacyjnej $S_1 \rightarrow T_1$;
- małe prawdopodobieństwo zachodzenia nieaktywnych z punktu widzenia inicjowania polimeryzacji przejść $S_1 \rightarrow S_0$;
- duża wydajność kwantowa tworzenia rodników, skutecznych w inicjowaniu polimeryzacji.

Dalsze wymagania są podyktowane względami użytkowymi, mianowicie:

- absorpcja promieniowania powinna zachodzić w zakresie widm emisyjnych dostępnych źródeł promieniowania;
- rozpadowi fotoinicjatora nie może towarzyszyć powstawanie produktów ubocznych, mających pasma absorpcji w tym samym zakresie co fotoinicjator;
- pasmo absorpcji fotoinicjatora musi różnić się od pasm absorpcji innych składników mieszaniny polimeryzacyjnej (monomerów, rozpuszczalnika, modyfikatorów);

— fotoinicjator musi być dobrze rozpuszczalny w mieszaninie polimeryzacyjnej.

Fotoinicjatory, które znalazły zastosowanie w skali przemysłowej, wyróżniają się dodatkowymi cechami użytkowymi, m.in.:

- stabilnością podczas przechowywania w ciemności, gdy wchodzi już w skład mieszanin polimeryzacyjnych,
- trwałością barwy w trakcie składowania i prowadzenia polimeryzacji,
- brakiem aktywności fizjologicznej,
- małymi kosztami wytwarzania.

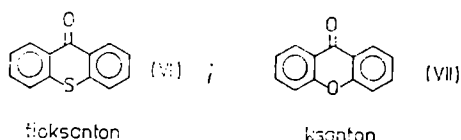
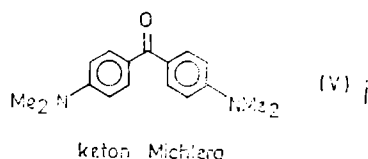
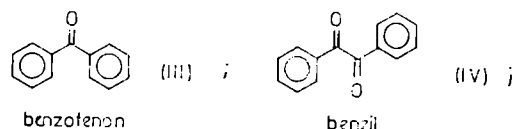
Podział fotoinicjatorów według mechanizmu generowania rodników i budowy chemicznej

Pod względem reakcji, którym ulegają fotoinicjatory w trypletowym stanie wzbudzenia T_1 , dzielimy je na dwie zasadnicze grupy:

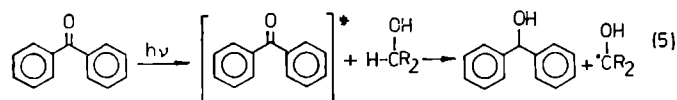
- typu H-akceptorów, generujących rodniki o różnej reaktywności w dwucząsteczkowych reakcjach oderwania przez wzbudzoną cząsteczkę fotoinicjatora atomu wodoru od donorów wodoru;
- generujących rodniki w procesach wewnątrzcząsteczkowego rozpadu (α - lub β -) wzbudzonej cząsteczki fotoinicjatora.

Fotoinicjatory typu H-akceptorów

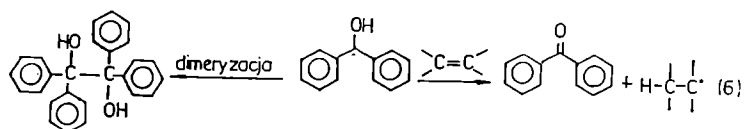
Do grupy typowych przedstawicieli fotoinicjatorów typu H-akceptorów należą:



Indukowana światłem reakcja redukcji benzofenonu do benzopinakolu wobec donorów wodoru, w trakcie której powstają rodniki: ketylowy i alkilowy (równanie 5), została już dokładnie poznana [14, 15].



Obydwa typy rodników są aktywne w inicjowaniu polimeryzacji [16], przy czym za bardziej aktywny uznaje się rodnik alkilowy [17, 18]. Rodnik ketylowy może ulec rekombinacji (dimeryzacji) do benzopinakolu lub zainicjować polimeryzację w wyniku przeniesienia wodoru do wiązania podwójnego (równanie 6).

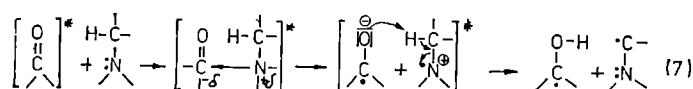


Badanie różnych donorów wodoru [19] pozwoliło na ustalenie rodzaju grup zawierających atomy wodoru aktywne

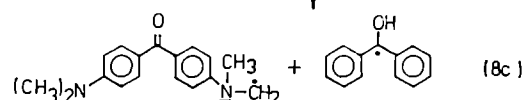
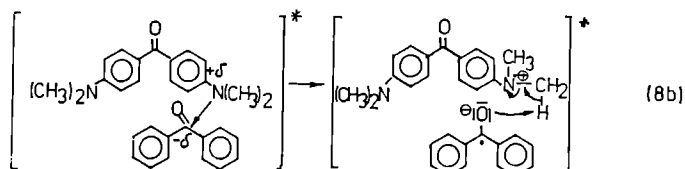
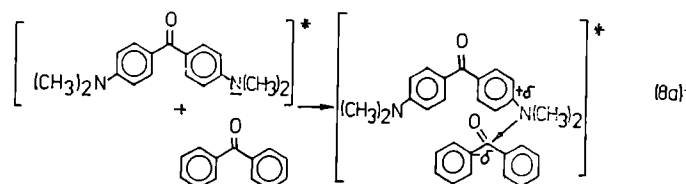
lub nieaktywne w reakcji fotoredukcji benzofenonu. Oto główni przedstawiciele obu tych grup:

	aktywne atomy wodoru
alkohole	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$
etery	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}$
polieter	$-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$
polieterole	$-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2)_n$
	nieaktywne atomy wodoru
poliestry	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$
alkohole	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{OH})_2-$

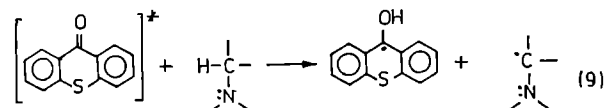
Prowadzenie redukcji aryloketonów wobec amin jako donorów atomów wodoru jest szczególnym przypadkiem omawianego typu generowania rodników. W reakcjach, zachodzących zgodnie z mechanizmem przedstawionym równaniem (7) [20, 21], powstają rodniki alkiloaminowe, będące względnie wydajnymi inicjatorami polimeryzacji [22]:



Innym przykładem tego typu inicjatorów jest układ keton Michlera-benzofenon, w wypadku którego zaproponowano następujący mechanizm generowania rodników [23, 24]:



Według analogicznego mechanizmu powstają rodniki w układach tioksanton-aminy [25]:



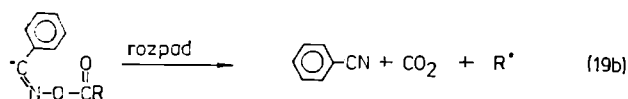
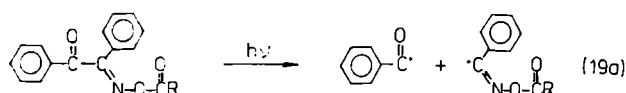
Układy fotoinicjujące złożone z tioksantonu i aminy trzeciorzędowej wyparły układ keton Michlera-benzofenon z procesów otrzymywania powłok zawierających białe pigmenty ze względu na niewystępowanie żółtych produktów ubocznych fotoredukcji [26, 27]. Działające zgodnie z tym samym mechanizmem układy: benzil lub chinon-aminy trzeciorzędowe charakteryzują się długofalowym pasmem absorpcji (> 380 nm).

Stwierdzono, że reaktywność pochodnych benzoiny jako fotoinicjatorów silnie zależy od podstawników przy atomie węgla w pozycji α względem grupy karbonylowej [41]. Podstawniki stabilizujące ładunki dodatnie skutecznie przyspieszają α -rozpad fotoinicjatorów [37, 43, 44]. Niższe estry benzoiny, obecne w kompozycjach zawierających nienasycone poliestry, są mało stabilne podczas składowania w ciemności. Ich stabilność można powiększyć dzięki wprowadzeniu do grupy eterowej dłuższego łańcucha lub łańcucha rozgałęzionego [45]. Podstawniki alkilowe przy atomie węgla w pozycji α względem grupy karbonylowej przedłużają żywotność kompozycji fotopolimeryzujących.

Pochodne benzoiny

Acylowe estry α -oksymu benzilu [46, 47]

Fotchemiczne badania przedstawicieli tej grupy związków wykazały dwuetapowy mechanizm rozpadu wzbudzonych światłem cząsteczek [47]:



Obecność rodników ketylowego i alkilowego wśród produktów fotorozkładu jest przyczyną bardzo wydajnego inicjowania polimeryzacji rodnikowej, powodując jednocześnie małą stabilność kompozycji zawierających fotoinicjatory tej grupy; w skład takich kompozycji wchodzi żywice akrylowe i nienasycone żywice poliestrowe.

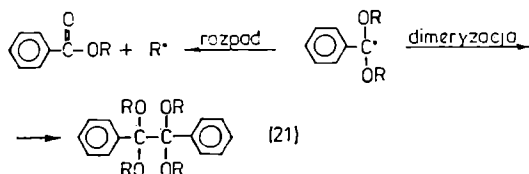
Zółknienie produktów fotoprocusu jest przyczyną ograniczonego stosowania acylowych estrów α -oksymu benzilu jako fotoinicjatorów.

Ketale benzilu [30, 32, 48, 49]

Aczkolwiek ketale benzilu są grupą związków wprowadzonych do praktyki przemysłowej stosunkowo niedawno, to mechanizm ich przemian pod wpływem promieniowania UV-Vis należy do dokładniej poznanych [33, 50]. Schemat generowania pary rodników w reakcji fotochemicznego rozpadu ketali benzilu przedstawia równanie (20):



Rodnik dialkoksybenzylowy ulega dalszym przemianom: bądź rozpadowi na bardzo aktywny rodnik alkilowy i nieaktywny benzoestan alkilowy, bądź też dimeryzacji do odpowiedniego diketalu benzilu:



Wykazano, że na kierunek przemian rodnika dialkoksybenzylowego silny wpływ wywiera temperatura, w której reakcja ta zachodzi: w niskiej temperaturze powstaje wyłącznie diketal, już zaś w temperaturze pokojowej głównym produktem jest benzoestan.

Ponieważ dużej reaktywności fotoinicjatorów należących do tej klasy związków chemicznych towarzyszy znaczna stabilność podczas składowania w kompozycjach polimery-

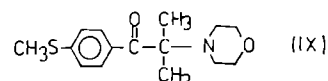
zacyjnych w ciemności, zyskują one coraz większe znaczenie w technologiach stosowanych w praktyce przemysłowej.

Kierunki poszukiwań nowych fotoinicjatorów polimeryzacji rodnikowej

Niniejsze omówienie nie wyczerpuje różnorodności produkowanych i wykorzystywanych na skalę przemysłową fotoinicjatorów, dostępnych w handlu pod zastrzeżonymi nazwami firmowymi, np. Irgacure („Ciba-Geigy”, Szwajcaria), Darocur („E. Merck Chemicals”, RFN).

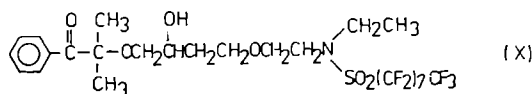
Możliwość modyfikowania ich właściwości fizycznych i chemicznych (stanu skupienia, rozpuszczalności, pasm absorpcji, itd.) poprzez zmianę budowy chemicznej powiększa wachlarz i tak szerokiego zakresu zastosowania tych związków, np.:

— Wprowadzenie do pierścienia aromatycznego auksochromowego podstawnika p-tiometylowego powoduje przesunięcie i zwiększenie absorpcji aromatycznych ketonów w obszarze bliskiego UV:

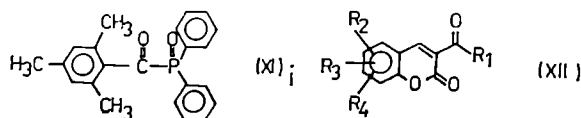


Irgacure 907

Niewielki dodatek (0,1%) powierzchniowo czynnego fotoinicjatora (X) do 1-hydroksy-1,1-dimetylo-acetofenonu [51] powoduje zdecydowany wzrost twardości powierzchni powłoki fotosieciovanej w obecności powietrza (tlen jest znany inhibitorem reakcji rodnikowych i jego obecność w trakcie fotosieciovania uniemożliwiała dotychczas otrzymanie powłoki o dostatecznie twardej powierzchni):



W ostatnich latach wprowadzono do praktyki przemysłowej fotoinicjatory reprezentujące inne klasy związków chemicznych niż stosowane dotychczas. Należą do nich m.in. tlenki acylofosfin (XI) i pochodne 3-ketokumaryny (XII):



Tlenki acylofosfin są nader skuteczne jako fotoinicjatory: powstają w wyniku ich α -rozpadu rodnik $\cdot \text{P(O)Ph}_2$, jest bardzo reaktywny wobec nienasyconych monomerów [52]. Tlenki te wykazują dużą stabilność termiczną i hydrolityczną, absorbują w obszarze bliskiego UV [53], produkty zaś ich fotorozpadu są bezbarwne.

Równie wydajnymi fotoinicjatorami są pochodne 3-ketokumaryny [54], należące do grupy H-akceptorów. Pasma ich absorpcji w obszarze UV-Vis można regulować poprzez odpowiedni dobór podstawników $\text{R}_1\text{-R}_4$. Ich mieszaniny z III-rzędowymi aminami skutecznie konkurują z układem fotoinicjującym keton Michlera-benzofenon.

Na zakończenie warto dodać, że stosuje się też układy fotoinicjujące, złożone z fotoinicjatorów typu H-akceptorów obok inicjatorów ulegających w stanie wzbudzonego wewnątrzcząsteczkowemu rozpadowi. Np. dostępny w handlu Irgacure 500 jest ciekłą mieszaniną eutektyczną benzofenonu i 1,1-dietoksy-acetofenonu. W wypadku stosowania tego typu mieszanin obserwuje się ograniczenie hamującego polimeryzację wpływu tlenu atmosferycznego pomimo braku w układzie amin; wynika to prawdopodobnie z efektu synergetycznego [55, 56].

Prace prowadzone w WSI Radom nad inicjatorami fotopolimeryzacji i fotosieciowania są finansowane w ramach CPBR 3.12 „Kompozytowe tworzywa polimerowe i polimery o specjalnych właściwościach”.

LITERATURA

1. Thomson L. F., Willson C. G., Bowden M. J. (red.): „Introduction to Microlithography”, ACS Symp. Ser. No. 219, Am. Chem. Soc., Washington D. C. 1983.
2. Pappas S. P. (red.): „UV Curing: Science and Technology”, t. 2, „Technology Marketing Corp.”, Norwalk, CT, 1984.
3. Crivello J. V.: „UV Curing: Science and Technology”, (red. Pappas S. P.) „Technology Marketing Corp.”, Norwalk, CT, 1978, str. 13–77.
4. Pappas S. P.: *odsyłacz* [2], str. 1–25.
5. Pappas S. P.: *Prog. Org. Coatings* 1985, 13, nr 1, 35.
6. Ledwith A.: *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 1978, 59, 157.
7. Vrancken A.: *Farben und Lacke* 1977 83, 171.
8. Rabek J. F.: „Eksperymental'nye metody v fotochimii i fotofizike”, „Mir” Moskwa 1985, t. I, str. 40–154; t. II, str. 613–702.
9. Coppinger C.: *J. Radiation Curing* 1976, 3, nr 2, 4.
10. Blanding J. M., Osborn C. L., Watson S. L.: *J. Radiation Curing* 1978, 5, nr 2, 13.
11. Prane J. W.: *Polym. News* 1978, nr 4, 36.
12. Rudolph H., Rosenkranz H.-J., Heine H. G.: *Appl. Polym. Symp.* 1975, 26, 157.
13. Prochorow J.: „Encyklopedia współczesnej fizyki” (pr. zbiorowa), PWN, Warszawa 1983, str. 315–329.
14. Lewis F. D.: *Tetrahedron Lett.* 1970, 1373.
15. Weiner S. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 425.
16. Braun D., Becker K. H.: *Makromol. Chem.* 1971, 147, 91.
17. Hutchison J., Lambert M. C., Ledwith A.: *Polymer* 1973, 14, 250.
18. Kuhlmann R., Schnabel W.: *Polymer* 1976, 17, 419.
19. Gamble A. A.: *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 1978, 59, 240.
20. Bartholomew R. F., Davidson R. S., Lambeth P. F., McKellar J. F., Turner P. H.: *J. Chem. Soc., Perkin II* 1972, 577.
21. Arimitsu S., Masuhara H., Mataga N., Tsubomura H.: *J. Phys. Chem.* 1975, 79, 1255.
22. Osborn C. L.: *J. Radiation Curing* 1976, 3, nr 2, 5.
23. Wamser C. C., Hammond G. S., Chang C. T., Baylor Jr. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 92, 6382.
24. Pappas S. P.: *Prog. Org. Coatings* 1973, 2, 333.
25. Parrish M. A.: *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 1977, 60, 474.
26. Parrish M. A.: *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 1978, 61, 256.
27. Hencken G.: *Farbe u. Lacke* 1975, 81, 916.
28. McClosky C. M., Bond J.: *Ind. Eng. Chem.* 1955, 47, 2125.
29. Walling C.: „Free Radicals in Solution”, „Wiley”, New York 1957.
30. Pappas S. P., McGinnis V. D.: *odsyłacz* [3], str. 1–22.
31. Pat. USA 3 715 293 (1973).
32. Pat. USA 3 801 329 (1974).
33. Sandner M. R., Osborn C. L.: *Tetrahedron Lett.* 1974, 415.
34. Osborn C. L.: *ACS Org. Coat. Plast. Prepr.* 1974, 34, 660.
35. Eichler J., Herz C. P., Nalto I., Schnabel W.: *J. Photochem.* 1980, 12, 225.
36. Pat. RFN 2 722 264 (1978).
37. Heine H. G.: *Tetrahedron Lett.* 1972, 4755.
38. Pappas S. P., Challopadyay A. K.: *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 6484.
39. Carlblom L. H., Pappas S. P.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1977, 15, 1381.
40. Steenken S., Schuchmann H.-P., von Sonntag C.: *J. Phys. Chem.* 1975, 79, 763.
41. Heine H. G., Träncher H.-J.: *Progr. Org. Coatings* 1975, 3, 115.
42. Lewis F. D. i wsp.: *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 1519.
43. Heine H. G.: *Tetrahedron Lett.* 1972, 3411.
44. Heine H. G. i wsp.: *J. Org. Chem.* 1974, 39, 691.
45. Pat. belg. 714 605 (1978).
46. Pat. RFN 1 195 089 (1959).
47. Delzenne G. A., Laridon V., Peters H.: *Europ. Polym. J.* 1970, 6, 933.
48. Pat. RFN 2 232 365 (1974).
49. Pat. RFN 2 337 813 (1974).
50. Borer A., Kirchmayr R., Rist G.: *Helv. Chim. Acta* 1978, 61, 305.
51. Hult A., Rånby B.: *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1984, 25, nr 1, 329.
52. Sumiyoshi T., Henne A., Lechtken P., Schnabel W.: *Z. Naturforsch.* 1984, 39a, 434.
53. Jacobi M., Henne A.: *J. Radiation Curing* 1983, 10, nr 4, 16.
54. Pat. USA 4 289 844 (1981).
55. Pat. USA 4 017 652 (1977) i 4 024 296 (1977).
56. Pappas S. P.: *J. Radiation Curing* 1981, 8, nr 3, 28.

Otrzymano 26 V 1986 r.