

УДК 655.222.3

---

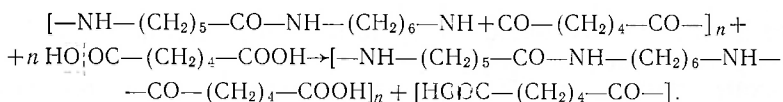
С. В. АНІСІМОВА, В. О. ДУДЯК,  
Б. В. КОВАЛЕНКО, З. П. ШИБИСТА

## **ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ВАГИ ПОЛІАМІДУ НА ВЛАСТИВОСТІ ФОТОПОЛІМЕРНОЇ СИСТЕМИ ТА ЯКІСТЬ ДРУКАРСЬКИХ ФОРМ**

У цій роботі викладено результати дослідження впливу молекулярної ваги поліаміду на в'язкість його розчинів, ІЧ-спектри поліамідних плівок, деформаційні властивості фотополімерних шарів, одержаних на основі цих поліамідів, їх розривне зусилля та якість фотополімерних друкарських форм.

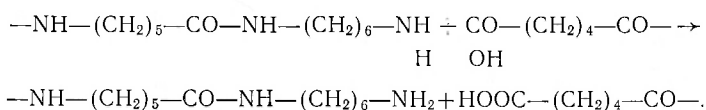
Поліамідну смолу «54» різної молекулярної ваги одержували шляхом її деструктування адипіновою (ацидолізу) та соляною кислотами (гідролізу).

Процес деструкції поліаміду адипіновою кислотою можна описати такою схемою:



При нагріванні поліамідів у присутності концентрованих розчинів соляної кислоти деструкція поліамідної смоли відбувається внаслідок гідролізу амідного зв'язку зі звільненням аміно- та карбоксильних груп [2, 3].

У нашому випадку для деструкції використовували спирто-водний розчин соляної кислоти. Процес деструкції відбувається, можливо, за такою схемою:



Як показано в [1], особливість реакції ацидолізу полягає в тому, що найдовші молекули найкраще піддаються ацидолізу, внаслідок чого в першу чергу відбувається їх деструкція. Це приводить до того, що продукти ацидолізу майже не містять молекул, які б значно відрізнялися за своєю молекулярною вагою від середнього значення, властивого цьому зразку полімеру.

Звідси випливає, що коли суміш з різною молекулярною вагою піддавати деструкції, то можна одержати продукт, в якому всі молекули матимуть близькі розміри. Ця властивість деструктованого продукту дає змогу досить точно визначити його молекулярну вагу.

**Експериментальна частина.** Деструктування поліаміду здійснювали в процесі його розчинення в 76%-ному (по об'єму) етиловому (гідролізованому) спирті при нагріванні на водяній бані.

Кислоти вводили в таких кількостях до ваги розчину поліаміду: адипінова — 0,1; 1; 1,2; 3; 20%; соляна — 0,15; 0,25; 0,5; 0,75%.

Розчинену поліамідну смолу переосаджували ацетоном, промивали гарячою водою і висушували в сушильній шафі при температурі 40° С протягом 24 год.

Молекулярну вагу поліамідів визначали за кислотним і амінім числами за методикою з [5]. З деструктованих поліамідів виготовляли 25%-ні розчини в 76%-ному етиловому спирті, які використовували для підготовки фотополімерних композицій і відливання світлочутливих шарів. Відлиті плівки додатково витримували у сушильній шафі при температурі 40° С протягом 24 год.

Деформаційні властивості фотополімерних шарів визначали на приладі 13В-2 за раніше описаною методикою [4].

Для визначення в'язкості використовували метод, оснований на проходженні кульки через об'єм досліджуваного розчину з використанням віскозиметра Хеплера, з'єданого з термостатом. ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі ІКС 14-А.

Розривне зусилля зразків розміром 6×1×0,5 см визначали на розривній машині ZM-40.

Кількісні показники якості фотополімерних друкарських форм знаходили за допомогою бінокулярного мікроскопа МБС-2 та великого проектора ПБ-1.

**Обговорення результатів.** Як видно з графіків (рис. 1), введенням у розчин поліаміду органічних і неорганічних кислот можна досягти значного зменшення молекулярної ваги смоли. Але характер залежності молекулярної ваги від процентного вмісту кислоти в розчині різний. При деформуванні поліаміду соляною кислотою спостерігається пропорційна залежність молекулярної ваги від процентного вмісту кислоти.

При ацидолізі поліаміду під дією дикарбонових кислот зменшення молекулярної ваги відбувається непропорційно кількості деструкуючого агента, що повністю збігається з літературними даними. Невеликі кількості деструкуючої речовини (0,1—2%) викликають значне падіння молекулярної ваги, а наступні (у багато разів більші за кількістю) дають значно менший ефект.

Очевидно, що лише частина адипінової кислоти вступає в реакцію, тому збільшення кількості кислоти (після досягнення певної границі) не викликає зміни молекулярної ваги (крива на рис. 1 паралельна осі абсцис).

Введення близько 1% соляної кислоти викликає деструкцію поліаміду до низькомолекулярної фракції (повна деструкція).

Розчини поліамідів з різною молекулярною вагою характеризуються різним значенням в'язкості, що зумовлюється величиною та формою макромолекул у розчині, здатністю їх до агрегування. Наприклад, у розчинах поліамідів з високим значенням молекулярної ваги у більшій мірі проявляються сили міжмолекулярної взаємодії, які приводять до утворення асоціатів макромолекул і, таким чином, до підвищення в'язкості розчинів.

Більш короткі ланцюги поліаміду характеризуються меншою здатністю до агрегування. Крім того, в розчинах поліамідів з меншою молекулярною вагою, мабуть, відбувається зміна форми макромолекул: вони переходять з імовірно можливого клубкоподібного стану в паличкоподібний, який характеризується більшою рухомістю в розчині, що й приводить до зменшення в'язкості розчинів поліаміду. Найбільшим значенням в'язкості характеризуються розчини з молекулярною вагою 15000—20000.

Таким чином, найкращі реологічні та ливарні властивості мають розчини поліамідів з молекулярною вагою від 5000 до 15000.

ІЧ-спектри поглинання як вихідного, так і деформованого соляною та адипіновою кислотами поліаміду досліджено в області 700—4000  $\text{см}^{-1}$ . Аналізуючи вплив молекулярної ваги поліаміду «54» на характер його коливного спектру, можна відповідно до [1, 3] вважати справедливою наступну інтерпретацію спостережуваних у проведеному експерименті смуг поглинання. Смуга поглинання з частотою 3304  $\text{см}^{-1}$  відповідає валентним коливанням зв'язку NH амідної групи. Смуги поглинання з частотами 2942, 2869  $\text{см}^{-1}$  та 3083  $\text{см}^{-1}$  пов'язані відповідно з валентними коливаннями групи  $\text{CH}_2$  та коливаннями групи NH. Деформацій-

ним коливанням зв'язку NH відповідають смуги поглинання з частотами 1633, 1550, 1263 та 1200  $см^{-1}$ .

В області 900—1200  $см^{-1}$  нашаровуються коливання амідної групи, групи  $СН_2$  та групи ОН. Тому поділ і точне віднесення частот у цій області ускладнені, тим більше, що на структуру коливого спектра в цій ділянці великий вплив має надмолекулярна структура поліаміду.

Досить сильне поглинання в області 680—720  $см^{-1}$ , в якій виділяються дві смуги з складною структурою, зумовлено коливаннями амідної групи та ланцюга — $(СН_2)_n$ —.

Основна різниця між коливним спектром вихідного та ацидолізованого поліаміду полягає у появі смуги 1718  $см^{-1}$ , інтенсивність якої зростає зі збільшенням концентрації введеної адипінової кислоти. Одночасно в спектрі ацидолізованого поліаміду відбувається перерозподіл інтенсивностей поглинання близько 1140, 1115, 1070 та 930  $см^{-1}$ , що, можливо, пояснюється зміною співвідношення між кристалічною та аморфною фазою поліаміду в процесі ацидолізу. Зростає і поглинання близько 2600  $см^{-1}$ , і при 20%-ній концентрації адипінової кислоти в спектрі поглинання чітко виділяється широка розмита смуга, яка відповідає коливанням гідроксильної групи, включеної у водневий зв'язок карбоксилу.

Слід відзначити, що зі збільшенням кількості введеної кислоти зростає відношення пікових інтенсивностей смуг поглинання з частотами 3304 та 3083  $см^{-1}$ . Очевидно, за відношенням пікових інтенсивностей смуг поглинання 3083, 3304 та 1718  $см^{-1}$  можна контролювати процес деструкції.

Для реакції гідролізу в коливних спектрах вихідного та деструктованого поліаміду спостерігаються аналогічні зміни, але не існує кореляції між кількістю введеної соляної кислоти і відношенням інтенсивностей смуг поглинання 3304 та 3083  $см^{-1}$ . Практично їх відносна інтенсивність при деструкції залишається постійною.

Ми зробили спробу визначити зміну кількості груп  $NH_2$  і  $COOH$  залежно від ступеня деструкції. На рис. 2 показано залежність зміни відношення оптичної щільності поглинання в області 1600  $см^{-1}$  (гр.  $NH_2$ ) до оптичної щільності поглинання в області 1630  $см^{-1}$  (гр.  $NHCO$ ) від молекулярної ваги деструктованих зразків, а також залежність зміни відношення оптичної щільності поглинання в області 1718  $см^{-1}$  (гр.  $COOH$ ) до оптичної щільності смуги поглинання 1633  $см^{-1}$ .

Таким чином, результати визначення ІЧ-спектрів підтверджують описаний механізм проходження процесу деструкції поліаміду за допомогою адипінової та соляної кислот, в результаті якого зменшується довжина макромолекул і збільшується кількість амідних та карбоксильних груп.

Поліаміди з різною молекулярною вагою зумовлюють різні фізико-механічні властивості фотополімерних шарів, які одержують на їх основі. Наприклад, зі зменшенням молекулярної ваги поліаміду зменшується механічна міцність фотополімерного шару

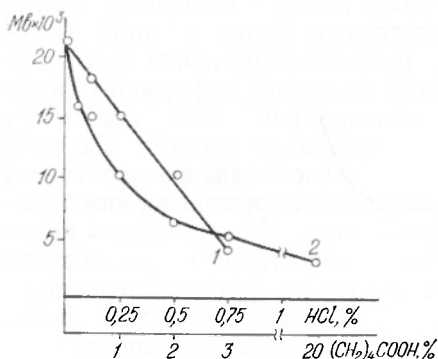


Рис. 1. Залежність молекулярної ваги поліаміду від вмісту деструкуючого агента.

1, 2 — відповідно соляна та адипінова кислоти.

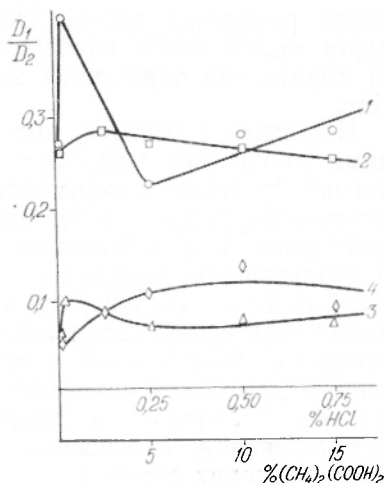


Рис. 2. Залежність  $\frac{D_1}{D_2}$  від концентрації деструкуючого агента.

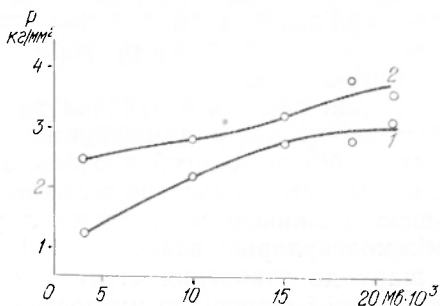
1 —  $\frac{D_{1690}}{D_{1630}}$  — для адипінової кислоти;  
 2 —  $\frac{D_{1660}}{D_{1630}}$  — для соляної кислоти; 3 —  
 $\frac{D_{1718}}{D_{1633}}$  — для адипінової кислоти; 4 —  
 $\frac{D_{1718}}{D_{1633}}$  — для соляної кислоти.

(рис. 3). Така закономірність спостерігається як для неекспонованих, так і для експонованих шарів, але для експонованих розривне зусилля вище.

Такий характер зміни фізико-механічних властивостей пояснюється зменшенням у процесі деструкції кількості амідних груп, які сприяють утворенню водневих зв'язків, що зумовлюють міцність взаємозв'язку макромолекул. Зі зростанням молекулярної ваги поліаміду збільшуються сили міжмолекулярної взаємодії, які призводять до підвищення міцності полімеру і відповідно до збіль-

Рис. 3. Залежність міцності фотополімерних плівок від молекулярної ваги поліаміду.

1 — неекспоновані зразки;  
 2 — експоновані протягом 15 хв.



шення розривних зусиль. Збільшення міцності проєкспонованих шарів відбувається внаслідок утворення у процесі полімеризації додаткових поперечних зв'язків між макромолекулами поліаміду.

Поліаміди з меншою молекулярною вагою і відповідно коротшими ланцюгами макромолекул сприяють більш щільній (компактній) упаковці макромолекул у процесі формування фотополімерного шару, про що свідчить зміна відносної деформації фотополімерних шарів залежно від молекулярної ваги поліаміду. Зі збільшенням молекулярної ваги поліаміду зростає відносна деформація фотополімерних шарів. Проекспоновані фотополімерні шари характеризуються нижчою відносною деформацією, яка зменшується зі збільшенням часу експонування. Це викликано пониженням рухливості макромолекул внаслідок утворення додаткових поперечних зв'язків, які виникають у процесі фотополімеризаційного зшивання. Зменшення відносної максимальної деформації фотополімерних шарів при збільшенні часу експонування спостерігається для всіх досліджуваних фотополімерних шарів. Проте ця закономірність проявляється в різній мірі залежно від молекулярної ваги поліаміду. Наприклад, зі зменшенням молекулярної ваги поліаміду залежність відносної максимальної деформації фотополімерних шарів від часу їх експонування проявляється в меншій мірі, що зумовлено підвищенням щільності структури шарів, в яких додаткові поперечні зв'язки, що утворюються у процесі фотополімеризації, не викликають значного збільшення жорсткості фотополімерного шару.

Вивчення одержаних зразків експериментальних форм показує, що досліджувані поліамідні смоли з молекулярною вагою від 6000 до 21 000 забезпечують високу якість фотополімерних форм з видільною здатністю 60 *мкм*, роздільною здатністю 120 *лін/см*, мінімально допустимими графічними спотвореннями штрихових елементів негативу, необхідною глибиною вузьких пробілів, профілем друкуючих елементів з кутом в основі 65—80°, чіткими гранями друкуючих елементів, гладким (без «напливів») дном пробільних елементів.

Проте потрібна якість друкарських форм забезпечується при різному часі експонування (15—30 *хв*), який залежить від молекулярної ваги поліаміду (рис. 4). Наприклад, фотополімерні шари на основі поліамідних смол з молекулярною вагою 18000—21000 забезпечують потрібну якість форм у невеликому інтервалі експозицій (20—25 *хв*).

Збільшення часу експонування таких шарів призводить до погіршення якості форм (зменшується глибина вузьких пробілів, утворюється більш пологий профіль, зменшується роздільна здатність), що, мабуть, зумовлено великою мутністю шару. У поліаміді з більшою довжиною макромолекул у вищій мірі проявляються сили міжмолекулярної взаємодії, які приводять у процесі формування шару до утворення структури з більш високим ступенем кристалічності і відповідно мутності.

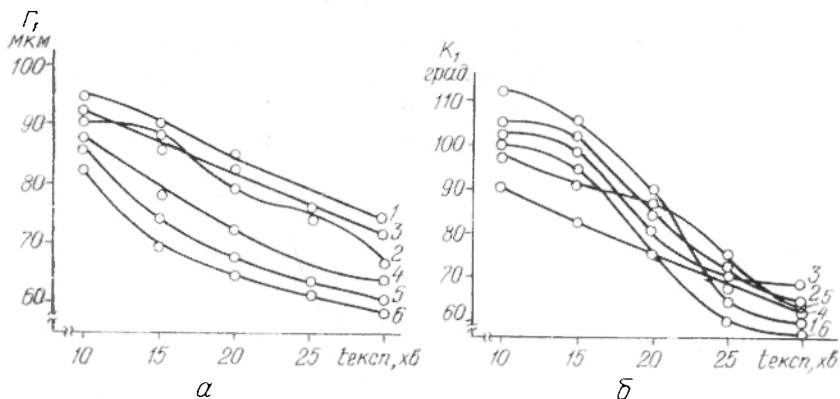


Рис. 4. Вплив часу експонування на якісну характеристику фотополімерних друкарських форм на основі ФП шарів з різною молекулярною вагою поліаміду: а — глибина пробілів шириною 150 мкм; б — кут в основі друкуючого елемента.

1 — молекулярна вага поліаміду 4000; 2 — 6000; 3 — 10000; 4 — 15000; 5 — 18000; 6 — 21000.

При зменшенні молекулярної ваги поліаміду зростає глибина у вузьких пробілах і розширюється границя корисних експозицій. Це особливо характерне для шарів на основі поліаміду з молекулярною вагою 10000—15000. Проте значне зменшення молекулярної ваги поліаміду небажане. Наприклад, поліамід з молекулярною вагою 4000 не забезпечує потрібної якості друкарських форм.

Форми, одержані на основі поліаміду з молекулярною вагою 4000, характеризуються меншою роздільною здатністю, більшими графічними спотвореннями, заокругленістю країв друкуючих елементів, що, можливо, пов'язане з недостатнім зшиванням шару в експонованих ділянках, внаслідок того, що в сильно деструктурованих поліамідах зменшується число амідних груп, які беруть участь в утворенні зшиті структури світлочутливого шару в процесі полімеризації.

Таким чином, для виготовлення фотополімерних шарів слід рекомендувати поліаміди з молекулярною вагою 8000—16000.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Бела ми Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963.
2. Коршак В. В., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд-во АН СССР, 1962.
3. Лосев И. П., Тростянская Е. В. Химия синтетических полимеров. М., Госхимиздат, 1960.
4. Лосев И. П., Федотова О. Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. М., Госхимиздат, 1962.
5. Нуркас М. М., Бирюкова Н. Д. О деформационных свойствах декелей печатных машин.— «Сборник научных работ ВНИИПП», 1959, вып. 10.

*S. V. ANISIMOVA, V. O. DUDYAK, B. V. KOVALENKO, Z. P. SHIBISTAYA*

**THE STUDY OF THE INFLUENCE OF A POLYAMIDE  
OF THE PHOTOPOLYMERIZING SYSTEM AND THE QUANTITY  
OF PRINTING FORMS**

**S u m m a r y**

The results of the influence of a polyamide molecular weight on the reological properties of its solutions, the deformation properties of photopolymerizing layers and the quantity of letterpress forms, are shown.

---