

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ СВІТЛОЧУТЛИВИХ ФОТОПОЛІМЕРИЗУЮЧИХ КОМПОЗИЦІЙ

Теоретичне обґрунтування проблеми синтезу фотополімеризуючих композицій (ФПК) розвивається в напрямку виявлення закономірностей взаємного впливу компонентів ФПК на кінетику та механізм фотоперетворень, а також на властивості системи в цілому. Складність фотохімічних процесів у багатокомпонентній системі, а також вплив на них багатьох випадкових факторів зумовлюють перевагу емпіричного підходу до методики їх синтезу.

Досліджені [2, 3] якісні залежності, які визначають оптимальні концентрації або співвідношення компонентів ФПК. Зіставлення літературних даних показує, що рекомендовані оптимальні концентрації фотоініціаторів (ФІ), залежно від їх природи і властивостей ФПК, дуже різні. Це зумовлено різними механізмами фотохімічних перетворень у цих системах.

У зв'язку з розробкою нового фотополімеризуючого матеріалу, якому притаманний ряд техніко-економічних і екологічних переваг порівняно з існуючими, досліджено вплив концентрації фотоініціатора на світлочутливість і репродукційно-графічні характеристики (РГХ) фотополімеризуючого шару. Мета роботи — визначення впливу концентрації фотоініціатора на властивості ФПК і оптимізація на цій основі складу композиції. Об'єкт дослідження — фотополімеризуюча композиція «Гідрофот», яка проявляється водою і містить як полімерну основу частково гідролізований полівініловий спирт.

Світлочутливість ФПК оцінювали за швидкістю фотоініційованої полімеризації монометакрилового ефіру етиленгліколю (МЕГ). Як критерій світлочутливості для системи використали величину S , яка дорівнює відношенню максимальної швидкості фотоініційованої полімеризації ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) до мінімальної експозиції ($\text{Вт} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2}$), необхідної для її досягнення. Швидкість полімеризації визначали полярографічним методом за кількістю непрореагованого МЕГ [1, 4].

Фотополімеризуючу плівку товщиною 600 ± 35 мкм з композицій різного складу сушили до постійної маси при кімнатній температурі. Зразки плівок ФПК опромінювали через поліетиленову плівку в вакуумі повним світлом блоку ламп ЛУФТ-60 потужністю $17,42 \text{ Вт/м}^2$. Наважки опромінених плівок ($0,05 \dots 0,07 \text{ г}$) розчиняли у дистильованій воді протягом 24 год. Потім на полярографі марки ППТ-1 у термостатованій ячейці визначали концентрацію мономеру, який не вступив в реакцію фотополімеризації.

Характеристика капіляра $m^{1/3}t^{1/6} = 2,34 \text{ мг}^{2/3}\text{с}^{1/2}$ при розімкнутому колі. Катод — крапельний ртутний електрод, анод-донна ртуть. Як фонові солі використовували тетраетил і тетрабутиламоній йодистий.

На фоні $0,05 \text{ М}$ тетраетиламоній йодистого в 75% -ному диметилформаміді мономер відновлюється за подвійним зв'язком в області $E_{1/2} = -1,67$ відносно донної ртуті. Кількість незаполімеризованого мономеру знаходили за калібровочним графіком.

Для зіставлення одержаних полярографічним методом результатів з реальними умовами формування друкуючого рельєфу ФДФ оцінювали репродукційно-графічні характеристики форм залежно від концентрації фотоініціатора в ФПК за такими ознаками: кутот нахилу бокових граней θ (град), спотворенням лінійних розмірів друкуючих елементів ΔZ ($\%$), видільною здатністю ФДФ B_3 (мкм), глибиною пробілів $H_{\text{шр}}$ (відн. од.). Для визначення РГХ зразки плівок ФПК розміром $10 \times 10 \text{ см}$ приклеювали до заґрунтованої металевої підкладки та експонували через тест-негатив. Рельєфне зображення проявляли водою при температурі $35 \dots 40^\circ \text{С}$ протягом $5 \dots 7 \text{ хв}$. Метричні виміри рельєфу виконували на годинниковому проекторі ЧП-2 при 200 -кратному збільшенні. Як фотоініціатор використали динатрієву сіль антрахінондисульфокислоти. Концентрація ФІ подана в процентному відношенні до мономеру.

При збільшенні концентрації фотоініціатора індукційний період процесу фотополімеризації зменшується і практично зникає, коли його вміст дорівнює $0,16\%$ (рис. 1). Швидкість полімеризації симбатна росту концентрації ФІ і досягає максимального значення при $0,30\%$ його в композиції. Дальше збільшення вмісту динатрієвої солі антрахінондисульфокислоти помітно знижує швидкість полімеризації мономеру.

Екстремальна залежність швидкості полімеризації від концентрації ФІ пояснюється зменшенням швидкості ініціювання внаслідок зростання частки рекомбінуючих радикалів при збільшенні концентрації ФІ [2] або нерівномірним розподілом ініціюючих частинок у поверхневих і глибоких шарах ФПП [3]. При цьому, завдяки половинному порядку залежності швидкості полімеризації від швидкості ініціювання, нерівномірність останньої приводить до зниження швидкості полімеризації. Крім того, квантовий вихід реакції фотоініціювання, як правило, менший одиниці, часом набагато, тому збільшення концентрації ФІ в шарі зумовлює сильне поглинання світла, не адекватне росту числа ініціюючих радикалів.

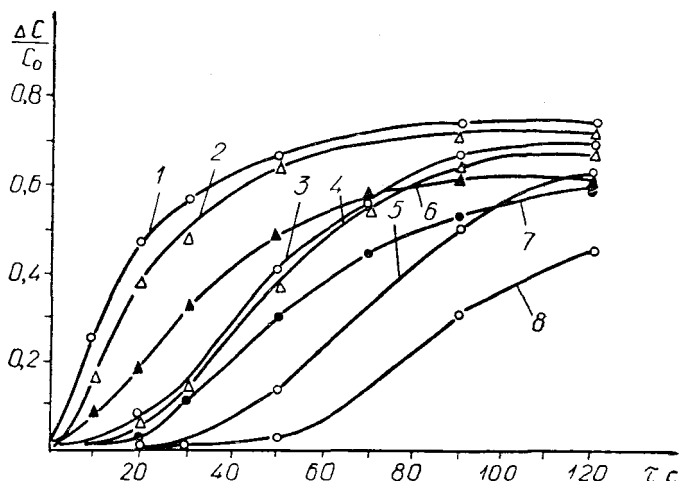


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення мономеру від часу експонування при різній кількості фотоініціатора:

1 — 0,30%; 2 — 0,42%; 3 — 0,85%; 4 — 0,16%; 5 — 0,08%; 6 — 0,60%; 7 — 1,00%; 8 — 0,04%.

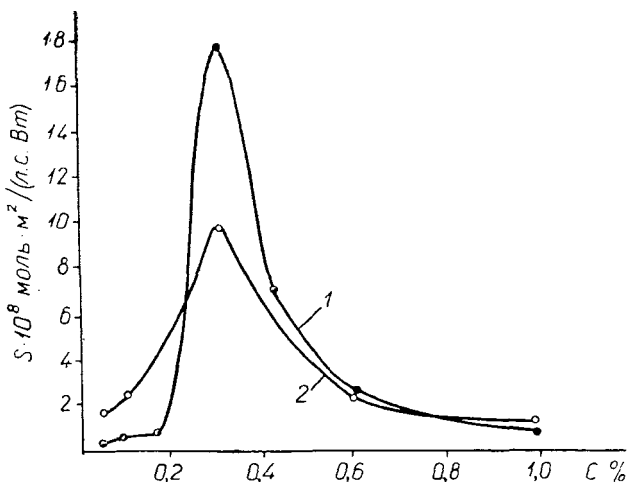


Рис. 2. Залежність світлочутливості плівок від кількості фотоініціатора в ФПК:

1 — концентрація МЕГ 50%, 2 — концентрація МЕГ 20%.

Внаслідок зменшення інтенсивності світла (фільтруючий ефект) швидкість полімеризації падає. Характерно, що збільшення концентрації ФІ до 0,30% супроводжується зменшенням експозиції, необхідної для досягнення максимальної швидкості полімеризації, тобто світлочутливість ФПК зростає.

Із рис. 2 добре видно, що максимальна світлочутливість характерна для ФПК, яка містить 0,30% ФІ.

Слід відзначити, що при зміні початкової концентрації мономеру в ФПК (крива 2, рис. 2) оптимальне значення концентрації ФІ не змінюється.

На рис. 3 зображені залежності РГХ друкарських форм від концентрації ФІ досліджених композицій. Поліпшення РГХ спостерігається при збільшенні концентрації ФІ до 0,3%, що збігається з максимумом світлочутливості ФПК, визначеним за допомогою полярографічного методу. У цьому випадку видільна здатність

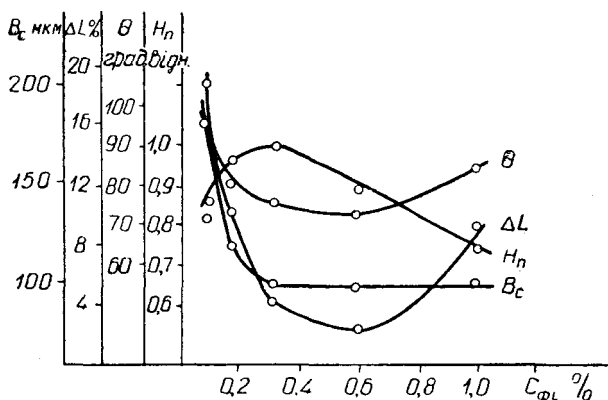


Рис. 3. Залежність репродукційно-графічних характеристик ФДФ від кількості ФІ в ФПК.

зростає до 100 мкм, кут нахилу бокових граней зменшується до 70° , а відносний процент спотворення — до 4%. В цьому інтервалі концентрацій ФІ росте і глибина пробілів ФДФ.

Така зміна РГХ при концентраціях ФІ, менших 0,3%, пояснюється, очевидно, недостатнім ступенем зашивання фотополімерного шару внаслідок низької швидкості полімеризації. При збільшенні вмісту ФІ в ФПК до 0,6% РГХ форм майже не змінюються, а при концентрації динатрієвої солі антрахінондисульфокислоти 1,0% помітно погіршуються характеристики θ , ΔL і $H_{пр}$, що також зв'язано зі зниженням швидкості полімеризації в ФПК при надлишку фотоініціатора.

Таким чином, на основі досліджень світлочутливості ФПШ полярографічним методом і репродукційно-графічних характеристик визначена оптимальна концентрація ФІ-динатрієвої солі антрахінондисульфокислоти, яка забезпечує як максимальну світлочутливість фотополімерного шару, так і найбільш високі РГХ друкарських форм.

Список літератури: 1. Глембоцкий В. И., Трмут В. М., Шаповал Г. С. и др. Исследование кинетики и механизма фотополимеризации. — В кн.: Тр. ВНИИ полиграфии, 1976, 24, № 2. 2. Кравчук В. О., Коваленко Б. В. Влияние концентраций ненасыщенного мономера в составе фотополимеризующегося слоя на глубину фотохимических превращений. — Журн. научной и прикладной фотогр. и кинематогр., 1975, № 6. 3. Кравчук В. О., Коваленко Б. В. Влияние концентрации фотоинициаторов в составе фотополимеризующегося слоя на глу-

бину фотохимических превращений. — Журн. научной и прикладной фотогр. и кинематогр., 1976, № 1. 4. *Спорикина В. С., Миркин Л. А., Завадская А. И.* Применение полярографического метода для контроля степени отверждения ненасыщенных полиэфиров. — Лакокрасочные материалы и их применение, 1979, № 4.

The optimal concentrations of photoinitiators, securing high photosensitivity of layer and good reproductivegraphic characteristics of printing forms by using photographic method of velocity control wave determines polymerisation reaction.

Стаття надійшла в редколегію 23. 01. 82
