

ВИВЧЕННЯ ЖИТТЄЗДАТНОСТІ РІДКИХ ФОТОПОЛІМЕРИЗУЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ

Мета нашої роботи * — дослідження життєздатності створених рідких фотополімеризуючих матеріалів (РФМ). Дослідження здійснювали з використанням базового РФМ на основі олігоефіракрилатів (ОЕА) МДФ-2 і ТГМ-3 (84 : 15) і фотоініціатора — ме-

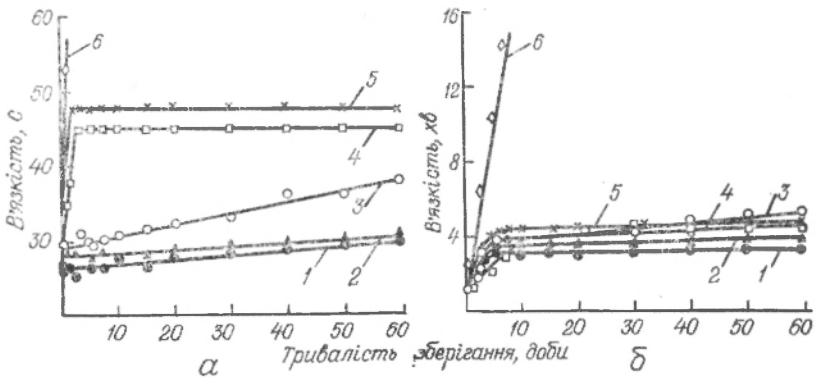


Рис. 1. Вплив тривалості і умов зберігання (*a* — 20°С, *b* — -6°С) на в'язкість РФМ (1-6 — у таблиці).

тилового ефіру бензоїну (1 мас. %). Композиції зберігали в герметичних світлонепроникних колбах у лабораторних умовах при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ і у холодильнику при -6°C . Відносна вологість становила 70...75%. Проби для досліджень відбирали з колб через 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 і 60 діб. Життєздатність композицій оцінювали за зміною в'язкості, світлочутливості, коефіцієнта світлопропускання і міцності фотоотвердженого матеріалу (ФОМ).

Світлочутливість РФМ досліджували методом сенситометричного клина. Коефіцієнт світлопропускання визначали на фотокалоприметрі КФ-5. Зміну в'язкості РФМ шукали на воронці ВЗ-4. Показник міцності фотополімерних друкарських форм (ФДФ) оцінювали за значенням руйнуючого напруження при розтягу. Репродукційно-графічні характеристики ФДФ, виготовлених із застосуванням міри УІІІ, знаходили за показниками видільної і роздільної здатностей на компараторі ИЗА-2 і якості друкуючих елементів (кут нахилу їх профілю, зміна лінійних розмірів) на великому проекторі ПБ-1 [1].

З рис. 1 видно, що в'язкість досліджуваних РФМ при зберіганні їх у різних умовах змінюється неоднаково. Наприклад, в'язкість базового РФМ і при наявності в ньому окислів металів не зазнає суттєвих змін незалежно від умов зберігання. В'язкість РФМ з

* У роботі брав участь Е. Т. Лазаренко.

тетраоксіпропілетилендіаміном (1 мас.%) на 60 добу зберігання при 20°С зростає на 24%. У присутності хлористого олова (рис. 1, а, криві 4 і 5) в'язкість реакційної системи значно зростає при повній відсутності полімеризації, а далі залишається постійною. Таке зростання в'язкості свідчить про утворення комплексів хлористого олова з функціональними групами олігоєфіракрилатів, в тому числі з подвійними зв'язками [6].

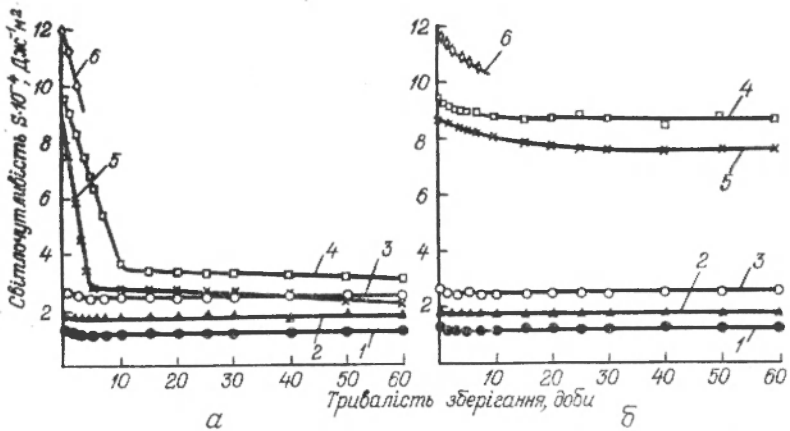


Рис. 2. Вплив тривалості й умов зберігання (а — 20°С, б — -6°С) на світлочутливість РФМ (1-6 — у таблиці).

Зберігання РФМ з цільовими інгредієнтами при -6°С забезпечує, як видно з рис. 1, б, більшу стабільність властивостей досліджуваних матеріалів. Підвищення в'язкості РФМ протягом перших п'яти діб пояснюється в основному охолодженням композицій, оскільки їх світлочутливість, як це показано на рис. 2, б, у процесі зберігання в даних умовах не змінюється або змінюється незначно.

Найбільш стабільною світлочутливістю при 20°С, як видно з рис. 2, а, характеризуються базовий РФМ і композиції з окислами металів і тетраоксіпропілетилендіаміном. Світлочутливість РФМ, в складі яких знаходиться хлористе олово, за перші 5...10 діб зберігання при 20°С значно зменшується, а далі не змінюється і залишається у два-три рази вищою від базової. Зниження світлочутливості РФМ з хлористим оловом у процесі зберігання пояснюється таким чином. Хлористе олово здатне утворювати комплекси з подвійними зв'язками ОЕА, які ініціюють полімеризацію і значно підвищують її швидкість. У процесі зберігання РФМ ці комплекси руйнуються, внаслідок чого реакційна здатність подвійних зв'язків ОЕА зменшується. При понижений температурі комплекси хлористого олова з ОЕА більш стійкі [6], що сприяє тривалому зберіганню високої фотоактивності системи. Як відомо, на швидкість фотополімеризації температура не впливає [3, 4]. Одержані дані (рис. 2, а і б) підтверджують це положення.

Вплив умов і тривалості зберігання РФМ на якість РФМ та ФДФ

Властивості РФМ і ФДФ	Цільові інгредієнти	Температура, °С	Тривалість зберігання, доба												
			0	1	2	3	5	7	10	15	20	30	40	50	60
Коефіцієнт світлопропускання, %	Базовий РФМ	20	78,0	73,5	71,0	68,5	66,0	64,5	67,0	68,0	70,0	70,5	69,5	70,0	69,8
		-6	78,0	71,5	71,5	71,5	71,5	73,5	68,5	71,0	72,0	70,0	69,5	69,4	70,3
	Окисел металу	20	74,5	71,0	68,0	69,5	70,5	70,5	71,5	72,0	70,5	72,0	68,5	70,6	71,5
		-6	74,5	73,2	72,5	71,1	70,9	70,5	71,8	71,8	70,3	71,5	69,9	70,4	71,2
	Тетраоксипропілетилендіамін	20	78,5	78,0	77,5	76,0	77,0	73,5	74,0	74,5	72,0	76,0	72,5	71,5	70,5
		-6	78,5	76,5	74,5	71,5	74,3	71,5	71,5	70,4	71,5	68,6	69,0	69,5	69,5
	Хлористе олово	20	80,0	71,5	54,0	50,0	59,5	61,0	66,5	82,5	80,0	81,5	81,5	80,9	81,4
		-6	80,0	72,0	72,0	72,0	72,0	71,0	71,5	70,5	74,0	72,1	71,5	73,0	72,8
	Хлористе олово + продувка CO ₂	20	74,4	47,0	49,5	59,5	60,5	66,5	66,0	69,0	70,0	72,5	71,5	70,4	71,0
		-6	74,4	68,5	68,5	68,0	68,5	68,0	66,0	68,0	67,5	64,0	63,0	65,0	64,3
	Суміш 2, 3, 4	20	59,0	52,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		-6	58,0	53,5	54,5	50,0	49,0	47,8	46,0	—	—	—	—	—	—
Руйнує при розтягу, МПа	Базовий РФМ	20	48,1	44,2	46,4	44,2	42,8	42,5	42,0	41,8	42,3	42,1	42,1	43,7	44,5
		-6	48,1	43,0	39,5	45,1	43,8	42,5	39,5	36,6	39,0	40,4	43,7	45,0	46,5
	Окисел металу	20	46,7	40,5	43,9	46,2	44,3	44,0	43,8	41,6	43,7	42,0	43,0	43,0	43,8
		-6	46,7	44,3	38,4	44,8	43,0	42,5	38,4	39,6	37,7	39,6	43,0	43,5	45,0
	Тетраоксипропілетилендіамін	20	43,2	39,2	42,4	40,6	38,7	39,0	39,3	37,2	39,8	37,9	39,6	38,5	39,7
		-6	43,2	42,8	38,0	41,7	38,7	37,5	36,1	37,1	32,9	35,5	36,8	36,3	37,0
	Хлористе олово	20	39,1	31,7	34,9	40,0	37,9	37,0	37,1	40,5	40,4	45,0	46,0	46,9	47,9
		-6	39,1	31,7	33,0	35,8	32,9	33,6	30,9	34,4	36,3	37,7	38,5	40,0	40,7
	Хлористе олово + продувка CO ₂	20	37,1	37,3	39,9	42,7	40,4	39,0	38,1	40,2	41,2	44,2	45,8	46,4	47,5
		-6	37,1	34,9	32,2	33,6	34,0	—	37,1	34,4	36,5	38,0	39,4	40,2	41,5
	Суміш 2, 3, 4	20	32,4	33,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		-6	32,4	35,7	29,8	27,5	27,7	31,0	29,5	—	—	—	—	—	—

РФМ у присутності суміші цільових інгредієнтів, як видно з рис. 1, 2, характеризуються малою життєздатністю незалежно від умов зберігання. Так, протягом 1...7 діб світлочутливість і в'язкість такого РФМ різко зростає, і він втрачає свої технологічні властивості. Це відбувається, ймовірно, внаслідок наявності у системі великої кількості активних центрів, які здатні ініціювати полімеризацію ОЕА.

Характер зміни коефіцієнта світлопропускання РФМ з цільовими інгредієнтами наведено у таблиці. З її даних випливає, що коефіцієнт світлопропускання базової композиції та РФМ з оксидами металів і тетраоксипропілетилендіаміном за перші 5...7 діб зберігання при 20°С і -6°С дещо зменшується, а далі залишається постійним. Світлопропускання РФМ у присутності хлористого олова протягом перших 2...3 діб різко зменшується, а далі зростає і стабілізується. Зменшення світлопропускання РФМ можна пояснити збільшенням світлорозсіювання в асоційованих і комплексних системах РФМ — цільовий інгредієнт, що узгоджується з даними зміни в'язкості РФМ [8]. Зростання світлопропускання РФМ з хлористим оловом є, ймовірно, також доказом нестійкості комплексів при 20°С. Зберігання РФМ при -6°С супроводжується поступовим зменшенням пропускання системи.

З таблиці видно, що протягом перших 10...15 діб зберігання РФМ міцність ФДФ зменшується, а далі зростає. Таке явище відзначено у праці [2] і пояснюється зменшенням розчинення фотоініціатора в РФМ. На нашу думку, зменшення міцності ФДФ пов'язане з руйнуванням асоціатів полімеризаційноздатних олігомерів фотоініціатором, що продовжує розчинятися в РФМ. Подальше підвищення міцності ФДФ при розтягу пояснюється, ймовірно, тим, що знов утворені асоціати олігоефіракрилатів з цільовими інгредієнтами призводять до створення макромолекул більшої довжини [7].

Виявлено також, що з РФМ при введенні в них оксидів металів, похідних амінів, хлористого олова при зберіганні їх протягом 60 діб можна виготовляти друкарські форми високої якості (роздільна здатність 120 лін/см, видільна здатність 50 мкм, трапецієподібний профіль друкуючих елементів з кутом біля основи 65...75°).

Таким чином, РФМ з цільовими інгредієнтами, підвищуючими їх світлочутливість, життєздатні протягом 60 діб, що практично достатньо.

Список літератури: 1. *Бабич А. Р., Токарчик З. Г.* Регулирование свойств фотономеров УПИ и печатных форм из них. — Полиграфия, 1976, № 1. 2. *Бабич А. Р., Мервінський Р. І.* Вивчення стабільності властивостей композицій з фотополімерів УПІ. — Поліграфія і видавнича справа, 1974, № 10. 3. *Бабич А. Р.* Исследование процесса изготовления фотополімерных печатных форм из олигоэфіракрилатов. — Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1977. 4. *Багдасарян Х. С.* Теория радикальной полимеризации. — М.: Наука, 1968. 5. *Лазаренко Э. Т., Токарчик З. Г., Тищенко А. Р.* и др. Гиперсенсibilization жидких фотополімеризующихся материалов. — Полиграфическая промышленность, 1979, № 12. 6. *Липатова Г. Э., Хорошко Р. П.* Некоторые закономерности

полимеризации диметакрилат-бис-(триэтиленгликоль)фталата в присутствии хлорного олова. — Пластические массы, 1965, № 11. 7. Мервинский Р. И. Исследование влияния технологии изготовления и применения печатных форм из фотополимеров на их свойства. — Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1975. 8. Сысюк В. Г., Городинский Г. М., Лазаренко Э. Т. Исследование оптических свойств жидких фотополимеризующихся материалов. — Полиграфическая промышленность, 1979, № 8. 9. Токарчик З. Г., Лазаренко Э. Т., Шерстюк В. П., Гранчак В. М. Гиперсенсibilизация жидких фотополимеризующихся материалов. — В кн.: Тезисы докладов 4 Всесоюзного совещания по фотохимии. Л., 1981. 10. Токарчик З. Г., Лазаренко Э. Т., Шерстюк В. П. Управление светочувствительностью жидких фотополимеризующихся материалов. — В кн.: Процессы усиления в фотографических системах регистрации информации. Минск, 1981.

We have investigated the influence of continuity and conditions of keeping liquid photopolimerized materials on the basis of oligoetheracrylates МДФ-2 and ТГМ-3 with the purposeful ingredients on the material properties and the quality of the photopolymer plates (blocks).

Стаття надійшла до редколегії 11. 05. 82