

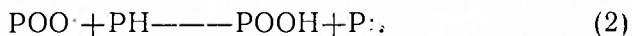
О. В. ВОРЖЕВА

СТАБІЛІЗАЦІЯ ФОТОПОЛІМЕРИЗУЮЧИХ ШАРІВ

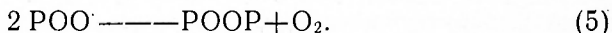
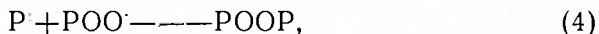
У процесі виготовлення, експлуатації та зберігання на світлочутливі пластини та фотополімерні друкарські форми (ФДФ) впливають різноманітні хімічні й фізичні фактори, які викликають погіршення їх властивостей (старіння). При цьому у полімерному матеріалі відбуваються характерні для високомолекулярних сполук процеси деструкції та структурування макромолекул, що призводить до зміни молекулярно-масового розподілу або утворення зшитих тривимірних структур [18]. Згідно з механізмом вільнорадикальних реакцій наявні три основні стадії: ініціювання, розвиток, загибель активних центрів [18]. Кисень переводить кожний з цих процесів в окисний.

Перша стадія полягає в утворенні радикалів P^\cdot або PO_2^\cdot . Реакція утворення радикалів ініціюється фізичними та хімічними факторами. Ініціювання шляхом безпосередньої взаємодії молекулярного кисню з полімером, що призводить до відриву атома водню, неможливе, оскільки це ендотермічна реакція, ентальпія якої становить 126...189 кДж/моль [14].

Дальший розвиток окисного процесу відбувається з утворенням гідроперекису (розвиток кінетичного ланцюга):



Обрив кінетичного ланцюга відбувається так:



Наведені вище реакції за участю гідроперекисних груп та радикалів зумовлюють розрив молекулярного ланцюга, тобто деструкцію полімеру. Крім того, при автоокисленні відбувається структурування внаслідок рекомбінації радикалів (4) [15].

Процеси термічного, термоокисного, гідролітичного розпаду складних ефірів целюлози призводять, звичайно, до зниження ступеня полімеризації, зменшення вмісту зв'язаних кислот, виділення газоподібних продуктів. Внаслідок дії світла відбувається фотохімічна деструкція ефірів целюлози, яку посилює кисень повітря [11].

Внаслідок термо- і фотоокисних процесів складні та прості ефіри целюлози набувають жовтого кольору і змінюють механічні властивості. Вплив на процес старіння складних ефірів целюлози

у великій мірі залежить від типу пластифікуючої добавки. Тому перш за все необхідно подбати про його захист. Особливо сильно термоокисна деструкція ацетату целюлози прискорюється за наявності складноефірних пластифікаторів, які мають аліфатичні замісники з простим ефірним зв'язком [15].

Процесові старіння можна частково або повністю запобігти, застосовуючи метод модифікації полімерного ланцюга, фізичні та хімічні методи.

Під час стабілізації полімерів шляхом модифікації полімерного ланцюга застосовують хімічні способи введення стабілізуючих молекулярних груп безпосередньо у полімерний ланцюг [15].

Фізичні методи стабілізації полімерів ґрунтуються на напрямленій структурнофізичній модифікації матеріалу шляхом його деформації, орієнтації, інтенсивного стискання, регулювання надмолекулярної структури та морфології тощо [8]. У спрощеному вигляді суть цих методів полягає у пригніченні молекулярної рухливості в полімері, що зменшує хімічну здатність матеріалу вступати в реакцію і посилює його стабільність. Обмеження молекулярної рухливості у фотополімеризуючих матеріалах (ФПМ) веде до зниження їх світлочутливості. Зміни мікроструктури фотополімеризуючого шару (ФПШ) при одноосній витяжці, підвищуючи механічні властивості фотополімеризуючих пластин (ФПП), зменшують світлочутливість шару [3]. На нашу думку, структурнофізичні методи (короткочасна обробка розчинниками (КОР), термообробка, ультразвукова і термоультразвукова обробка тощо) перспективні для стабілізації фотополімерних друкарських форм, але неприйнятні для стабілізації ФПМ.

Хімічні — це традиційні методи стабілізації полімерів. Вони ґрунтуються на введенні у полімер речовин, які діють на хімізм процесів старіння: пригнічують зародження кінетичних ланцюгів, зменшують їх довжину, акцептують каталізатори тощо [12].

ФПШ на основі складних ефірів целюлози здатні поглинати кисень повітря. Теоретичні та експериментальні дані свідчать, що такий кисень, істотно впливає на швидкість і глибину полімеризації, будучи інгібітором цього процесу [4, 16]. Атмосферний кисень може впливати на полімерні матеріали і під час їх зберігання, зумовлюючи процеси деструкції та структурування. Його дія (окиснення) буває і в «прихованій формі», тобто вона не викликає спочатку зниження молекулярної маси речовини, погіршення механічної міцності тощо. Лабільні з'єднання, що утворились, нерідко виявляються під час технологічної переробки, опромінення УФ-світлом, підвищення температури в умовах деформації при навантаженні.

У технології виготовлення ФДФ використовують різні способи усунення інгібіруючої дії кисню повітря: кондиювання, фотохімічне зв'язування кисню тощо [4, 16]. Для стабілізації технологічних властивостей ФПП під час зберігання у фотополімеризуючій шарі вводять антиоксиданти [1, 7, 15].

Стабілізатори фенольного типу найчастіше використовують для ФПМ на основі складних ефірів целюлози. Проте стабілізація

ФПП шляхом безпосереднього введення до складу композиції інгібітора, як показала практика, не досить ефективна. Збільшення концентрації стабілізатора у фотополімеризуючій композиції негативно впливає на швидкість і глибину фотоперетворень у шарі, тому що він діє як інгібітор вільнорадикального процесу [9, 10]. Присутність інгібітору (іонолу) уповільнює процес самоіндукованої полімеризації ацетосуцкінату целюлози з ОКМ-2 або повністю припиняє його [13].

Для фотополімеризуючих пластин, мабуть, доцільно вводити стабілізатори у поєднанні з відповідними розчинниками. При цьому стабілізатори додають до розчинів високомолекулярних сполук, з яких виготовляють клеї, плівки, покриття тощо [5].

Вже на стадії приготування композиції і виготовлення на її основі ФПП (відливки та приклеювання плівки) формуються відповідні передумови, що пізніше впливають на здатність пластин до старіння. Одним із важливих факторів, що сприяє старінню, є температура. Нагрівання плівки на межі плівка—підложка при виготовленні пластин активізує процеси взаємодії кисню з полімером, а нерівномірний розподіл інгібітору в шарі, низька дифузійна рухливість його часток різко зменшує ефективність стабілізуючих добавок. Для запобігання термоокисної деструкції доцільно, на нашу думку, вводити інгібітор у клейовий шар.

Під час тривалого зберігання фотополімерних пластин спостерігається вихід із шару залишків розчинника, води, часткове випітнювання мономеру та інших летких компонентів, що призводить до негативних змін фізико-механічних характеристик шару. У зв'язку з цим, а також для усунення впливу кисню повітря та інших атмосферних факторів і збереження експлуатаційних характеристик, рекомендується ФПП захищати поліетиленовою або поліетилентерефталатною плівкою [2, 6, 7], чи робити захисні покриття, які пропускають УФ-промені, але перешкоджають доступу повітря. Такі покриття мають у своєму складі органічний полімер або суміш полімерів, що розчиняються при температурі 20 °С у воді та водяних розчинах органічних розчинників.

Отже, розробка ефективних способів стабілізації фотополімеризуючих матеріалів зводиться до розв'язання задачі з багатьма фізичними, хімічними, економічними та технологічними чинниками.

Список літератури: 1. *Анісімова С. В., Дудяк В. О.* Стабілізація поліамідної фотополімерної системи. — Поліграфія і видавнича справа, 1983, № 19, с. 8—12. 2. *Бедова В. С., Бабяк З. В., Чорна Е. Н.* Влияние температуры и атмосферных условий на свойства фотополімерных слоев. — Полиграфия, 1974, № 5, с. 30—31. 3. *Белицкий О. А., Гладилевич М. К., Вайнер А. В.* и др. Влияние микроструктуры фотополімеризующегося слоя на качество ФПФ. — Полиграф. пром-сть, 1981, вып. 9, с. 17—20. 4. *Белицкая С. И., Ратовская А. А., Вишнякова Р. С.* Методы повышения светочувствительности фотополімеризующегося слоя на основе янтарных эфиров ацетилцеллюлозы. — В кн.: Проблемы высокой печати. Львов: Вища шк. Изд-во при Львов. ун-те, 1974, с. 90—96. 5. *Гордон Т. Я.* Стабилизация синтетических полимеров. — М.: Госхимиздат, 1963. — 300 с. 6. *Горячева А. А., Кузнецова Л. М., Анисимова С. В.* и др. Производственные и лабораторные испытания фотополімеризующихся пластин «Найлопринт». — Полиграфия, 1973, № 12, с. 34—36. 7. *Зуб А. М.* Вивчення впливу

старіння фотополімеризуючих шарів на їх властивості. — Поліграфія і видавнича справа, 1974, № 10, с. 100—104. 8. *Кетельман В. Н.* Физические методы модификации полимерных материалов. — М.: Химия, 1980. — 224 с. 9. *Кравчук В. А., Грында И. Г.* Исследование свойств копировального слоя на основе водорастворимого сополиамида со стабилизатором. — Тр. ВНИИПолиграфии, 1982, вып. 1, с. 27—35. 10. *Лазаренко Э. Т.* Фотохимическое формирование печатных форм. — Львов: Вища шк. Изд-во при Львов. ун-те, 1984. — 152 с. 11. *Малинин Л. Н.* Эфироселлюлозные пластмассы. — М.: Химия, 1978. — 128 с. 12. *Павлов Н. Н.* Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. — М.: Химия, 1982. — 224 с. 13. *Рэнби Б., Рабек Я.* Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. — М.: Мир, 1978. — 648 с. 14. *Раговская А. А., Вавринчук Я. Г.* Влияние некоторых факторов на скорость фотополимеризации слоя на основе янтарного эфира ацетилцеллюлозы. — В кн.: Проблемы высокой печати. Львов: Вища шк. Изд-во при Львов. ун-те, 1974, с. 83—90. 15. *Фойгт И.* Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. — Л.: Химия, 1972. — 544 с. 16. *Шибанов В. В., Васильев В. Б.* Повышение светочувствительности твердых фотополимеризующихся материалов. — Тр. ВНИИПолиграфии, 1982, вып. 1, с. 21—27. 17. *Шибанов В. В., Раговская А. А., Вишнякова Р. С. и др.* Повышение светочувствительности фотополимеризующихся композиций на основе ацетосукцината целлюлозы. — Полиграф. пром-сть, 1976, № 7, с. 37—42. 18. *Эмануэль Н. М.* Химическая физика старения и стабилизации полимеров. — М.: Наука, 1982. — 359 с.

The article deals with the most perspective ways of stabilizing of photopolymerizing materials.

Стаття надійшла до редколегії 31. 01. 85