
УДК 655.225.256:773.92

І. В. ЯВНИЙ, Л. П. ЖАРИНСЬКА, В. К. ПІДДУБНИЙ

**ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ
КОПІЮВАЛЬНОГО ШАРУ
МЕТОДАМИ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ
І ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ**

Фотополімерний копіювальний шар (ФКШ) на основі сополімеру метакрилової кислоти та метилметакрилату досить поширений у поліграфії. Здійснюється централізований

випуск попередньо очутливлених мікроцинкових пластин, де застосовується цей світлочутливий матеріал. У зв'язку з цим важливим є дослідження зміни структури ФКШ у процесі сушки під ІЧ-джерелами енергії.

Ми поставили собі за мету з'ясувати вплив температурної дії ІЧ-ламп на зміну структури ФКШ, що має вирішальний вплив на його технологічні властивості.

Досліджували ФКШ, нанесений валковим способом на мікроцинкову пластину на лавсанову плівку. Сушку ФКШ прово-

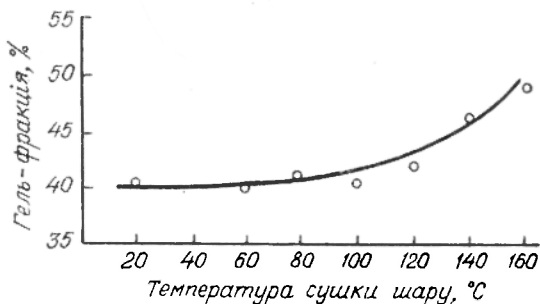


Рис. 1. Залежність гелі-фракції від температури сушки ФКШ.

дили в камерах під лампами КГ-220-1000 з йодним наповнювачем, максимум випромінювання яких на довжині хвилі 900... 1500 нм.

Ступінь фотохімічних перетворень ФКШ контролювали за значенням гелі-фракції. Кількість гелі-фракції визначали екстрагуванням за методикою з праці [1].

З рис. 1 видно, що значення гелі-фракції при температурі сушки до 110°C підвищується і помітно зростає при більш високій температурі. Це свідчить про те, що при температурі понад 110°C у ФКШ відбуваються фізико-хімічні зміни на молекулярному або надмолекулярному рівнях, які зумовлюють значне збільшення часу експонування пластин під УФ-джерелом світла при виготовленні копій.

Для виявлення процесів, що відбуваються при сушці ФКШ під ІЧ-лампами, ми використовували метод ІЧ-спектроскопії. Досліджували спектри ІЧ-поглинання плівок ФКШ, які реєстрували на спектрофотометрі ІКС-14А в межах 5... 15 мкм.

На рис. 2 зображені ІЧ-спектри поглинання плівок ФКШ товщиною 7+1 мкм, висушених при температурі 20, 50, 70, 110 і 150°C. Як бачимо (рис. 2), при температурі сушки плівок ФКШ до 110°C суттєвих змін у спектрі поглинання не спостерігається. Незначні зміни інтенсивності смуг по всій області спектра дають підставу вважати, що це пов'язано з надмолекулярною перебудовою структури матеріалу, яку можна виявити за допомогою електронної мікроскопії.

У процесі сушки ФКШ при високих температурах спостерігаються зміни в смузі 1640 см⁻¹, що відноситься до валентних

коливань подвійного $C=C$ — зв'язку у вінільних групах. Зменшення смуги поглинання зумовлено або інтенсивним випаровуванням рідких компонентів ФКШ, або розкриттям подвійних зв'язків при термополімеризації ФПК. Інтенсивне випаровування розчинників у процесі сушки може спричинити морфологічні зміни в структурі ФКШ.

Для дослідження надмолекулярної структури ФКШ травлення на глибину 2 мкм здійснювали в газовому розряді при мі-

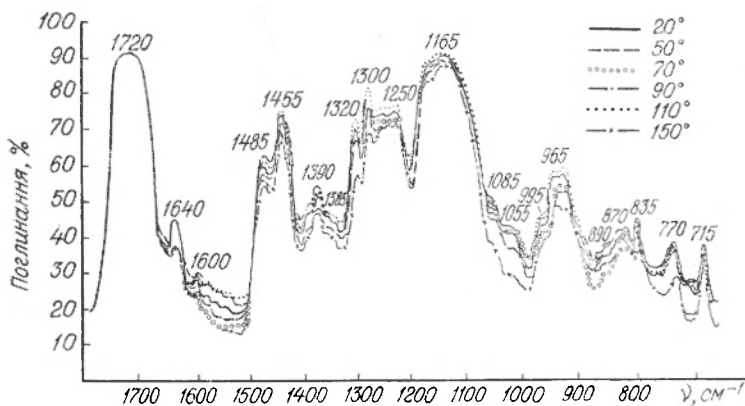


Рис. 2. ІЧ-спектри поглинання плівок ФКШ, висушених при різних температурах.

німальних параметрах плазми ($I=0,5$ мА, $U=0,4$ кВ, $P=3$ Па) і охолоджували їх до -50°C . Це давало змогу уникнути зшивання ФКШ. На підготовлені зразки напилювали платино-вуглецеві репліки. Після розчинення полімеру в 3%-ному розчині соди зразки занурювали в дистильовану воду і вилловлювали об'єктом сіткою. Висушені репліки досліджували під мікроскопом УЭМВ-100 [4, 5].

Аналіз зразків, висушених при 20°C (рис. 3), показує, що надмолекулярна структура ФКШ — це глобулоподібні утворення розмірами $1000 \dots 5000$ нм. Емульгування частин сополімеру низькомолекулярним олігомером, розчинником, повільне випаровування останнього і його значний залишок у вільному стані сприяє утворенню більш великих блоків (близько $20000 \dots 50000$ нм), які об'єднуються в агрегати у вигляді зигзагоподібної системи значної пухкості, що зумовлено скупченням частин сополімеру в крупні агрегати, з одного боку, і заповненням порожнин залишком розчинника, з другого.

Надмолекулярна структура зразків, висушених при температурі 50°C , аналогічна структурі зразків, висушених при 20°C , лише спостерігається незначне зменшення пухкості.

Сушка зразків при 70°C приводить до значних змін надмолекулярної структури (рис. 3). Зменшується кількість блоків крупних розмірів, зростає щільність упаковки надмолекуляр-

них утворень. Це зумовлено, на нашу думку, тим, що температура 70°C близька до точки кипіння одного з розчинників — етилового спирту.

При температурі 90°C збільшується чіткість електронно-мікроскопічних утворень, що свідчить про додаткове випаровування з системи розчинників. З морфологічної точки зору температура 90°C найбільш оптимальна.

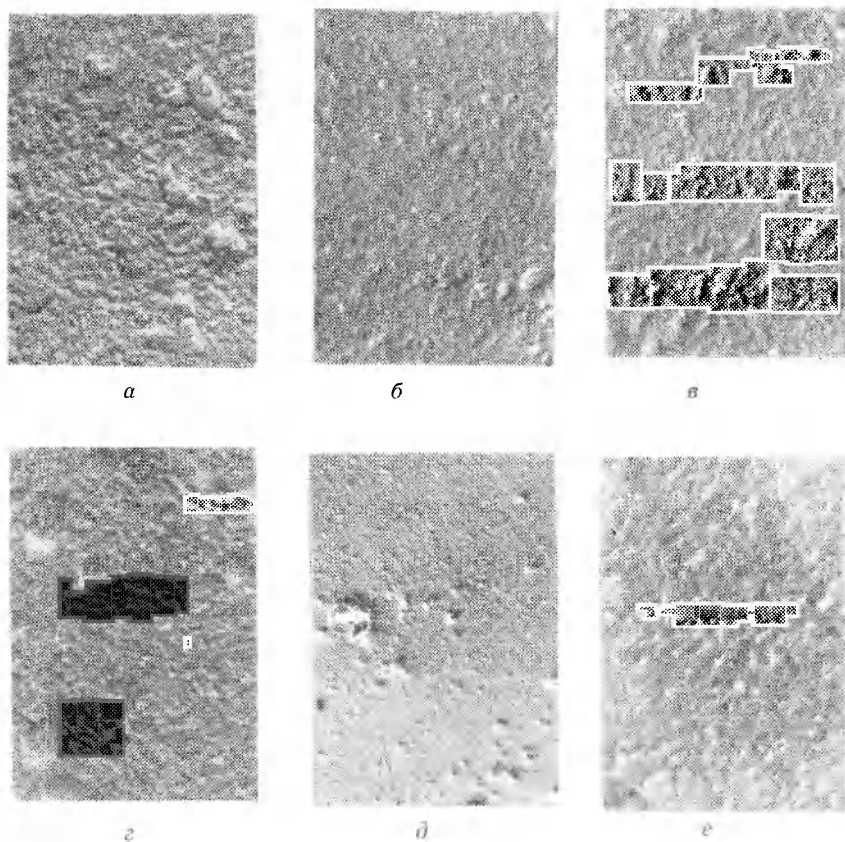


Рис. 3. Електронні мікрофотографії платино-вуглецевих реплік ФКШ, висушеного протягом 6 хв при температурі *a—e* — відповідно: 20, 50, 70, 90, 110, 150 $^{\circ}\text{C}$. Збільшення $\times 15000\times 3$.

Сушка зразків при 110°C приводить до утворення надмолекулярних структур з такими особливостями: зникають крупні глобулоподібні блоки розміром $20000 \dots 50000$ нм, з'являються мікрообласті дисперсних утворень. Це викликано, на нашу думку, високою швидкістю випаровування розчинників, внаслідок чого полімеролігомерна суміш не встигає прорелаксувати.

На зразках, висушених при 150°C (рис. 3), спостерігаються глобулоподібні утворення $1000 \dots 5000$ нм, які упаковані більш

щільно. Деякі з них, об'єднавшись, утворюють ланцюги або мікрооб'єми напрямленої геометричної форми, мікрогетерогенність надмолекулярної структури збільшується.

Ущільнення надмолекулярних утворень, а також зростання мікрогетерогенності приводять до гальмування радикальних процесів, що негативно впливає на технологічні властивості матеріалу під час його експлуатації [4]. Крім цього, висока температура сушки спричиняє теплову термозашивку олігомеру, що підтверджується зростанням гель-фракції.

Таким чином, у процесі сушки світлочутливої композиції на основі сополімеру метакрилової кислоти і метилметакрилату під ІЧ-джерелами світла при високих температурах сушки відбувається часткове зшивання ФКШ, що приводить до зміни величини гель-фракції і зниження технологічних властивостей матеріалу при його експлуатації. Ступінь зшивання ФКШ залежить від температури сушки. При температурі понад 110 °С спостерігається зміна смуги поглинання 1640 см⁻¹, що зумовлює зміну надмолекулярної структури матеріалу. На базі проведених досліджень можна визначити оптимальні температурні режими формування ФКШ зі світлочутливої композиції, що забезпечуватиме високі технологічні параметри попередньо очутливлених мікроцинкових пластин.

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1983. 2. Бредли Л. Е. Техника электронной микроскопии. М., 1969. 3. Макирин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. 4. Шевчук Й. П., Гаврилюк П. І. Фотохімічне зшивання модифікованих сополімерів метакрилової кислоти // Поліграфія і видавнича справа. 1973. № 9. С. 18.

Стаття надійшла до редколегії 05.04.86