

---

УДК 655.225.256:773.92

Т. М. ВІТОВИЧ, В. С. ГЕНГАЛО, М. Д. ЩЕРБА

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ФОТОПОЛІМЕРНИХ ДРУКАРСЬКИХ ФОРМ НА СТАДІЇ ВИМИВАННЯ**

Одним з основних процесів одержання фотополімерних друкарських форм (ФДФ) є «проявлення» відекспонованої фотополімерної пластини у вимивному розчині, яке відбувається у дві стадії. На першій (фізико-хімічній за своєю природою) полімерний шар набухає, а на другій здійснюється механічне зняття незаполімеризованої частини шару. Однак процес експонування, при якому формується об'ємне зображення друкарської форми, супроводжується явищами фотоокисної деструкції (особливо у поверхневому шарі, в якому діє максимальна енергія опромінення). Результатом таких процесів може бути руйнування поверхневого шару при вимиванні та проникнення в нього компонент вимивного розчину, які, з одного боку, здатні екстрагувати низькомолекулярні, неохоплені просторовою шивкою, фракції композиції, а з другого — вступати у зв'язок з фрагментами макромолекул. Якщо врахувати, що під час фотополімеризації світлочутливий шар стає більш

крихким, а отже, більш чутливим до поверхневих дефектів, то руйнування поверхневого шару повинно погіршувати механічні властивості ФДФ. На міцність і деформаційні властивості можуть впливати продукти взаємодії компонент вимивного розчину з ФДФ як у режимі циклічного навантаження, так і в статичному режимі матрицювання, коли проявляється дія додаткових факторів — тиску, температури та вологи.

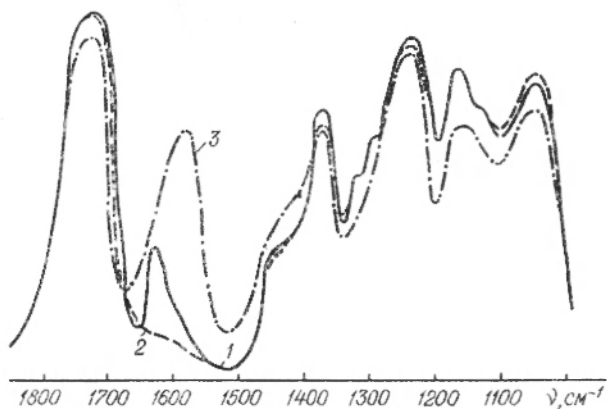


Рис. 1. ІЧ-спектри поглинання зразків «Целлофот-2»: 1 — вихідний; 2 — експонований; 3 — експонований вимитий.

Одним з найбільш інформативних експериментальних методів фізико-хімічних перетворень є метод ІЧ-спектроскопії, що дає змогу одержати відомості як про хімічні, так і структурні перетворення у досліджуваній системі.

Проекспонований фотополімерний шар, як відомо, не розчиняється у стандартних для ІЧ-спектроскопії розчинниках, і тому для реєстрації спектрів пресували таблетки. Виготовляли їх так. На 300 мг сухого бромистого калію брали 3 мг дрібнодисперсної речовини з поверхні пластини, пресування проводили під тиском 600 МПа. Аналізували ІЧ-спектри поглинання зразків, одержаних з вихідної, експонованої і вимитої пластини, а також різницеві спектри експонованої і вимитої пластини відносно тільки експонованої. Для визначення глибини проникнення компонент розчину з допомогою мікротома проводили пошарові зрізи з кроком 10 мкм і реєстрували ІЧ-спектри на кожній глибині. Крім того, з вимивного розчину виділяли твердий осад, спектр якого також одержували у таблетних зразках. Усі ІЧ-спектри поглинання реєстрували на інфрачервоному спектрофотометрі ИКС-14 з призмою із хлористого натрію в інтервалі частот 700...1900  $\text{см}^{-1}$ .

ІЧ-спектр поглинання «Целлофот-2» містить серію смуг 1040, 1152 і 1235  $\text{см}^{-1}$ , які належать скелетним деформаційним коливанням ацетатної і сукцинільної груп, деформаційні С—Н

коливання груп  $C-CH_3-1370\text{ см}^{-1}$  (симетричні) і  $1450\text{ см}^{-1}$  (асиметричні), і в цій же області  $-CH_2-$  коливання; крім того, у спектрі є складна за структурою смуга  $C=O$ -коливань і, нарешті, смуга  $1635\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає  $C=C$ -коливанням вінільних груп і характеризує ненасиченість олігоєфіракрилатів (рис. 1).

Експонування зразків ФДФ, як впливає з рис. 1, призводить до зникнення смуги подвійного зв'язку  $C=C$ , хоча струк-

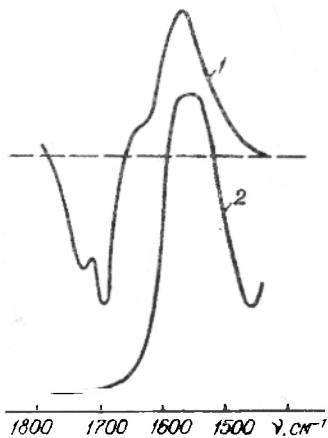


Рис. 2. Різницевий спектр експонованого вимитого зразка «Целлофот-2» відносно експонованого (1) і високочастотна смуга ацетату натрію (2).

запропонувати варіант заміщення (за валентним або іонним типами) водню натрієм у групах, що містять  $C=O$ . Подібне явище спостерігається, коли відбувається дисоціація з утворенням груп  $COO^-$ : внаслідок резонанси між двома зв'язками  $C-O$  зникає характеристична смуга карбонільного поглинання і замість неї з'являються дві смуги в області  $1610-1550\text{ см}^{-1}$  і  $1400-1300\text{ см}^{-1}$ , які відповідають антисиметричним і симетричним коливанням групи  $COO^-$  [1].

Стосовно ФДФ «Целлофот-2» такою групою, в якій може відбуватися дисоціація у водному розчині  $NaOH$ , є сукцинільна група, яка дає підстави припускати, що відбувається утворення аналога карбоксилату натрію —  $COO^-Na^+$ . Для підтвердження цього одержано спектр модельного зразка найпростішого аналога з групою  $-COONa$  — оцтовокислого натрію (рис. 3, крива 1). У наведеному спектрі спостерігається інтенсивна смуга з максимумом  $\sim 1560\text{ см}^{-1}$ , яка практично збігається за частотою зі смугою в спектрі експонованої вимитої пластини, і смуга  $1410\text{ см}^{-1}$ , яка у вигляді плеча знаходиться між смугами  $1370$  і  $1450\text{ см}^{-1}$  досліджуваного шару.

Ще одним підтвердженням правильності ідентифікації смуги  $1570\text{ см}^{-1}$  є спектр однієї з фракцій вимивного розчину

туру решти спектра з точністю, яку можна забезпечити таблетуванням зразків, практично не змінює. Але вимивання у водному розчині їдкого натрію призводить до значних змін усього спектра і головна з них полягає в появі інтенсивної смуги поглинання з максимумом близько  $1570\text{ см}^{-1}$ .

Для ідентифікації цієї нової смуги поглинання, яка з'явилась в результаті дії вимивного розчину на експонований зразок, розглянемо різницевий спектр експонованого вимитого зразка відносно експонованого. З рис. 2 видно, що поява нової смуги пов'язана зі зменшенням карбонільного поглинання композиції. Оскільки у вимивному розчині реакційноздатними можуть бути тільки атоми натрію, то можна

(рис. 3, крива 2). У цьому випадку внаслідок того, що зі зшитої структури в розчин можуть перейти лише низькомолекулярні фрагменти композиції, у спектрі фракції спостерігаються всі смуги, характерні для ацетату натрію.

Шляхом пошарового зрізання тонких плівок з поверхні та виготовлення з них таблеток одержані ІЧ-спектри поглинання компонент для різних відстаней від поверхні експонованих вимитих зразків. З допомогою цих експериментів виявлено, що

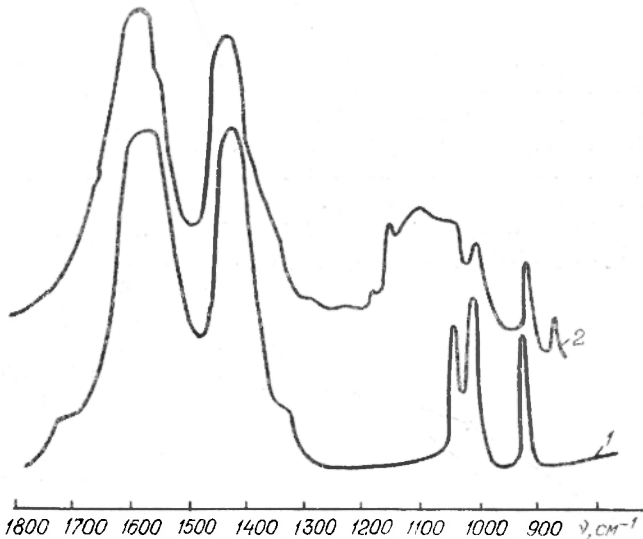


Рис. 3. Зіставлення спектрів поглинання ацетату натрію (1) і фракції вимивного розчину (2).

карбоксилатні комплекси утворюються на глибину 15...20 мкм. Отже, приблизно такої довжини поверхневі дефекти можуть проявлятися у зміні (зменшенні) міцнісних і деформаційних властивостей друкарських форм, як це характерно для скло-подібних полімерів [2]. У зв'язку з цим постає необхідність відшукування таких додаткових обробок, які здатні збільшувати міцність матеріалу, причому їх ефективна дія повинна бути сумірна з глибиною дії вимивного розчину.

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 2. Берри Дж. П. Разрушение стеклообразных полимеров. М., 1976. Т. 7. Ч. 2.

Стаття надійшла до редколегії 05.04.86