

В.А.Кравчук, А.Н.Тинний, Т.В.Таран, М.В.Ситник

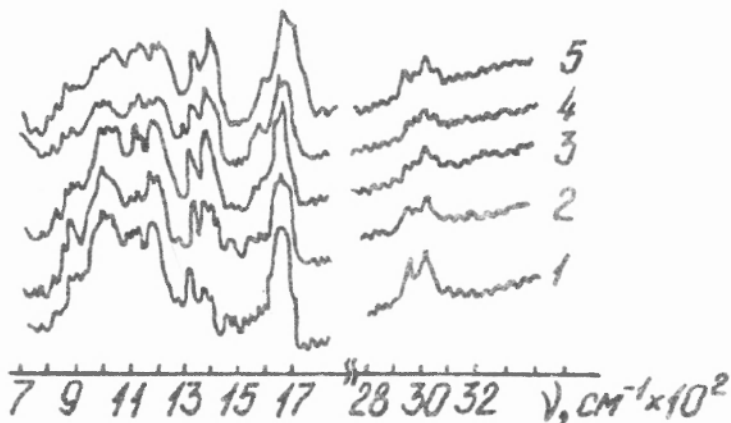
ДОСЛІДЖЕННЯ ПОСТАДІЙНИХ ПРОЦЕСІВ МЕТАЛІЗАЦІЇ ФОТОПОЛІМЕРНИХ ПОВЕРХОНЬ

Поліпшення техніко-технологічних властивостей фотополімерних поверхонь палітурних штампів досягається металізацією, яка вимагає попередньої обробки (модифікації) і проведення декількох операцій: сенсibilізації, гідролізу, активації, хімічної та електрохімічної металізації.

Для визначення кінетики утворення активних реакційноздатних груп на фотополімерних поверхнях були проведені дослідження методом ІЧ-спектроскопії цих поверхонь після кожної з вищезгаданих технологічних операцій.

На рисунку зображені ІЧ-спектри фотополімерної поверхні матеріалу «Целлофот-Ш» після модифікації (у розчині біхромату калію та азотної кислоти), сенсibilізації (у розчині хлористого олова і соляної кислоти), гідролізу, активації (у розчині хлористого паладію

і соляної кислоти). Вихідна поверхня фотополімеру (спектр 1) має



ІЧ-спектри поверхні ФПМ «Целлофот-III»:

1 — вихідного; 2—5 після операцій: модифікації (10 хв), сенсibilізації, гідролізу, активації.

досить широкі інтенсивні смуги поглинання ($1030, 1160, 1220, \text{см}^{-1}$), притаманні С-О, С-О-С зв'язкам структури ацетосукцинату целюлози. У спектрі помітні чіткі інтенсивні смуги поглинання, характерні для основи композиції ацетосукцинату целюлози та ГМА і ТГМ компонентів (3, с.35). Спектр смуг $2860, 2930 \text{ см}^{-1}$ викликаний валентними коливаннями, а спектр смуг $1370, 1450 \text{ см}^{-1}$ — деформаційними коливаннями груп CH_2 і CH_3 (1, с.48). Інтенсивна смуга поглинання при 1730 см^{-1} пов'язана з валентними коливаннями карбонільних груп (VC=O), що входять у кислотне і складноєфірне групування (2, с.20). Широка розмита смуга поглинання $3300\text{—}3400 \text{ см}^{-1}$ слабкої інтенсивності властива асоційованим (шляхом водневих зв'язків) гідроксильним групам, які є в структурі полімеру. Области $1640\text{—}1655 \text{ см}^{-1}$ поглинають ненасичені зв'язки різного типу (VC=C). Ці зв'язки проявляються також в інших областях спектра — $830, 860, 910, 3030, 3070 \text{ см}^{-1}$. Інші, більш слабкі смуги поглинання ($1550, 1600 \text{ см}^{-1}$), характерні для ароматичного ядра, смуга 725 см^{-1} — для CH_2 груп. Ці смуги є менш суттєвими при розгляді дії різних технологічних факторів на хімічну структуру поверхні полімерного матеріалу.

Аналіз спектра поверхні фотополімеру після модифікації (спектр 2) показав, що структура поверхні помітно модифікується, причому зі збільшенням часу травлення ступінь модифікації зростає. Свідченням цього є зміни в ІЧ-спектрах у декількох областях ($1425\text{—}1450, 1710\text{—}1735, 2960, 3300\text{—}3400 \text{ см}^{-1}$) і ріст інтенсивності смуг $1430\text{—}1450 \text{ см}^{-1}$, властивий CH_2 групам і ОН асоціатам. Збільшення інтен-

сивності смуги 1640 см^{-1} свідчить про впровадження молекул води та іонів NO_3^- у поверхневий шар полімеру і виникнення додаткових зв'язків $\text{C} = \text{C}$ (2, с.68). Зменшується і видозмінюється поглинання при 1030 і 1160 см^{-1} , притаманне $\text{C} - \text{O}$ зв'язкам різного типу (гідроксилам, ефірним зв'язкам). Зменшення інтенсивності поглинання в даних областях є доказом розриву цих зв'язків у поверхневому шарі полімеру при травленні, тобто наявності в ньому деструктивних явищ.

Після сенсibilізації (спектр 3) процеси, що відбувалися при травленні, посилюються. Спостерігається різке зростання поглинання при 1430 см^{-1} , яке характерне для зв'язаних OH груп. Це свідчить про накопичення в поверхневому шарі зв'язаних гідроксильних груп і перебудову структури молекули ацетосукцината целюлози. Поява складної смуги карбонільного поглинання $1710\text{--}1735\text{ см}^{-1}$ указує на утворення різного типу карбонілів (кислотного, ефірного, альдегідного). Ці процеси властиві окислюючій деструкції. Після сенсibilізації різко збільшується поглинання 1610 см^{-1} , притаманне ефірним зв'язкам, які утворюються в цих умовах. Поява слабкої смуги 978 см^{-1} характерна для валентних коливань зв'язку Sn-O- , що свідчить про появу на поверхні сполуки Sn(OH)Cl . Після проведення наступної стадії — гідролізу з'являється більш інтенсивне поглинання (1640 см^{-1} і 3450 см^{-1}), яке відноситься до області деформаційних і валентних коливань асоційованих молекул води. Аналіз спектрів (спектр 4) свідчить про допоміжне укорінення молекул води в поверхневий шар полімеру. Після активації фотополімерної поверхні в розчині хлористого паладію і соляної кислоти (спектр 5) виникає слабка сходинка 955 см^{-1} , характерна для зв'язку $\text{Pd} - \text{O}$. Вона є свідченням часткового закріплення паладію на поверхні полімеру шляхом утворення нового хімічного зв'язку «метал — кисень». Утворення таких зв'язків зумовлено наявністю значної кількості активних груп, які

містять кисень ($\text{C} - \text{OH}$, $\text{C} - \text{O} - \text{C}$, $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O} - \text{H} \end{array}$) у поверхневому шарі

полімеру до активації.

Таким чином, аналіз ІЧ-спектрів показав, що постадійна хімічна обробка викликає окислювально-деструктивні процеси в поверхневому шарі фотополімеру. Про це свідчать розмитість і поширення основних смуг поглинання фотополімеру, поява нового типу груп, які містять кисень, зміни характеру смуги поглинання при 1735 см^{-1} , де замість одного піка з'являється два. Зміщення максимуму поглинання від 3300 до 3550 см^{-1} указує на зміну ступеня асоціації гідроксильних груп, а суттєва зміна інтенсивності основних смуг поглинання фотополімеру — на утворення сильно модифікованого поверхневого

шару, що сприяє частковому закріпленню паладію шляхом утворення нових хімічних зв'язків «метал — кисень».

Ці висновки покладені в основу запропонованого нами механізму адгезії в системі «металева покриття — фотополімерна поверхня», що забезпечує в умовах тиснення металізованими штампами відповідні техніко-технологічні показники.

1. Дехант М., Денц Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 2. Никаниси К. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. Минск, 1964. 3. Черная М.А., Презимирский Г.В., Вишнякова Р.С. Исследование фотополимеризационных композиций на основе АСЦ методом ИК-спектроскопии//Актуальные вопросы развития высокой печати. Львов, 1974.

Стаття надійшла до редколегії 24.01.96