

УДК 655.225: 773.92

О.П. Козак, В.В. Шибанов

**ПОЛЯРИЗАЦІЙНІ ЕФЕКТИ У  
ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЙНОЗДАТНИХ  
МАТЕРІАЛАХ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО  
СПИРТУ**

При виготовленні фотополімеризаційноздатних матеріалів (ФПМ) на основі полівінілового спирту (ПВС) виникають небажані ефекти, зокрема внутрішні напруження, які призводять до деформації друкарських елементів. У багатьох випадках внутрішні деформації в полімерах, зокрема в ПВС, викликають переважуючу орієнтацію макромолекул у напрямку прикладеного навантаження. Фіксувати такі зміни та визначати параметри орієнтації дозволяє дослідження полімерних плівок у поляризованому світлі [3].

Процеси зміни поляризації світлового променя при

проходженні через полімер вивчали на дослідній установці, побудованій на ефекті погашення світлового потоку схрещеними поляроїдами. Об'єктами досліджень були модельні ФПМ товщиною 0,7 мм, що складались з композиції на основі ПВС—ГФ, мономерної фази, фотоініціатора (кеталь) та барвника (еозин). Як джерело поляризованого світла використовували гелій-неоновий лазер ЛГН-207 А (поляризація 99,9 % —  $\lambda=632,8$  нм) [1].

Проведені дослідження показали, що при фотополімеризації під дією УФ-випромінювання відбувається зміна оптичних властивостей ФПМ: показника заломлення, коефіцієнтів прямого  $\tau$  та дифузного  $\tau_{\text{диф}}$  пропускання (у зоні 632,8 нм приблизно в 6 разів), а також зменшення розсіяння світла.

Дослідження кінетики фотополімеризації за виходом гель-фракції (ГФ) (рис. 1, крива 2) показують, що основні

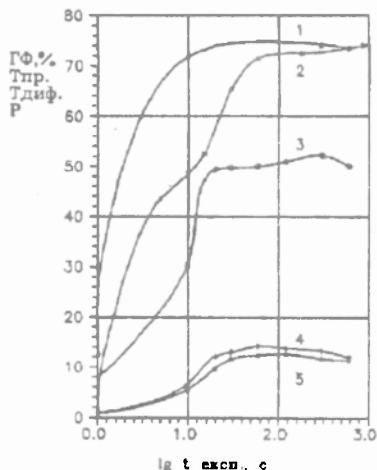


Рис. 1. Кінетика параметрів ФПМ на основі ПВС у процесі експонування (%):  
 1 — дифузне пропускання; 2 — вихід гель-фракції;  
 3 — пряме пропускання; 4 — ступінь поляризації по повільній осі; 5 — ступінь поляризації по швидкій осі.

перетворення у ФПМ відбуваються упродовж перших 5 — 30 с, після цього зміни в плівках незначні. Мікроскопічні дослідження [2] показали, що основну масу незаполімеризованого ФПМ на основі ПВС та його похідних складає конгломерат сферолітів розміром 0,1 — 1 мкм, які містять мономерну фазу в об'ємі ПВС. При фотоініційованій полімеризації утворюються макромолекули як лінійні, так і тримірної структури [4]. На це вказує більша упорядкованість включень, а також виникнення з'єднань між ними. В результаті цих процесів система стає більш гомогенною, що ефективно впливає на фактори розсіювання світла у ФПМ (рис. 1, криві 1,3). Крім того, слід зауважити, що основа ФПМ є частково кристалізованою системою з певним ступенем орієнтації [6].

На дослідній установці визначали коефіцієнти пропускання плівок ФПМ, експонованих під УФ-випромінюванням, при обертанні їх навколо променя лазера. На рис. 2 у полярній системі координат наведена резольвента зміни ступеня поляризації плівок ФПМ ( $P - I$  пр/Іо) від кута напряму орієнтації осей поляризації лазерного випромінювання та матеріалу. Видно, що залежність зміни ступеня поляризації плівок ФПМ має періодичний характер, і описується згідно із законом Малюса [3] функцією  $f(\varphi) = I_0 \cos^2 \varphi$  з максимумом, близьким до кута  $45^\circ$  від осей поляризації лазера та поляроїда, характерним для матеріалів з властивістю двопронезаломлення.

У процесі фотополімеризації (блок ламп ЛУФ-80 установки ФЕТ-70,  $E=20$  Вт/м<sup>2</sup>, вакуум — 0,4 кгс/см<sup>2</sup>) ступінь поляризованості ФПМ зростає по обох осях, причому максимум інтенсивності маємо при експозиції  $Hd=1200$  Дж/м<sup>2</sup>, після цього відбувається спад.

Враховуючи те, що експонований ФПМ проявляє властивості “плівки в  $1/4$  довжини хвилі” [3], можна зробити висновок, що основний вплив на характер поляризації, очевидно, має орієнтований стан макромолекул ПВС. Збільшенню ефекту зсуву вектора поляризації на  $\pi/4$  в процесі фотополімеризації найбільше сприяє підвищення прозорості. Це зменшує дію деполіризаційних ефектів, які виникають через високу мутність плівок неекспонованого ФПМ. Також можна допустити, що, хоч фіксували проходження поляризованого світла поза зоною поглинання єдиної

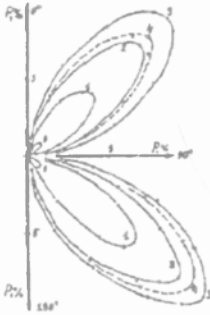


Рис. 2. Зміна ступеня поляризації ФПМ на основі ПВС ГФ у процесі експонування:  
 0 — неекспонована; 1 — 100 Дж/м<sup>2</sup>; 2 — 200 Дж/м<sup>2</sup>;  
 3 — 1200 Дж/м<sup>2</sup>; 4 — 6000 Дж/м<sup>2</sup>.

в системі оптично активної речовини — еозину, який характеризується симетрією в будові молекули, зменшення величини ступеня поляризації ФПМ відбувається в основному саме внаслідок розкладу барвника. Цей процес відбувається після опромінення протягом 60 с і спостерігається до завершення експозиції. Проводити експонування понад 10 хв. недоцільно, зважаючи на те, що основні перетворення у ФПМ пройшли і зміни в матеріалі незначні.

Дослідження ФПМ у поляризованому світлі показали, що, крім наявної неупорядкованої структури на макрорівні, на проходження світла важливий вплив має орієнтований стан молекул полімеру і мікровключень, який викликає відомі поляризаційні ефекти [5]. Вивчення цих явищ необхідне для оцінки дії частково поляризованого світла експонуючих установок на ефективність процесів фотоініційованої полімеризації, що може дозволити уникнути послаблення світлового потоку внаслідок перпендикулярної орієнтації осей поляризації випромінювання та ФПМ.

Встановлено, що в процесі фотополімеризації основний вплив на характер проходження поляризованого світла

мають фактори зменшення дифузного розсіювання та делюляризації. Це пояснюється також збільшенням ізотропності системи.

1. Довгий Я.О. Оптические квантовые генераторы. К., 1977. 2. Козак О.П., Васишак М.О., Шибанов В.В. Визначення сумісності систем "карбамінований полівініловий спирт—мономер—фотоініціатор" // Тези доп. звітної наук.-техн. конф.: Львів, 1995. С.67. 3. Фейнман Р., Лейтон Р., Сейндер М. Излучение. Волны. Кванты. М., 1965. 4. Шибанов В.В. Синтез фотоинициаторов и твёрдых фотополимеризационноспособных материалов. Дис. ... док. хим. наук. Львов, 1993. 5. Шибанов В.В., Козак О.П. Дослідження фотополімеризаційноздатних матеріалів в поляризованому світлі // Тези доп. наук. конф. "Стан і перспективи розвитку хімічної науки та промисловості в західному регіоні України": Львів, 17–19 травня 1994 р. С. 112. 6. Шилов В.В., Шибанов В.В. Фразе-фразенко Л.М. Рентгеноструктурный анализ смесей поливинилового спирта и полиуретана // Тезисы докл. I Всесоюзной конф. "Смеси полимеров": Иваново, 1986. С. 47–48.

Стаття надійшла до редколегії 27.01.97