

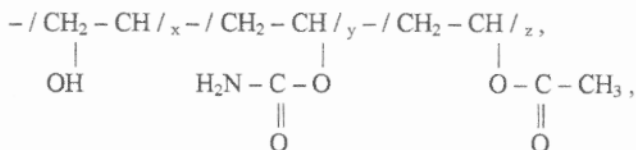
УДК 655.225:778:92

В.В. Шибанов, О.П. Козак

**СВІТЛОВІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЙНОЗДАТНИХ МАТЕРІАЛІВ
НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ І ЙОГО
КАРБАМІНОВАНИХ ПОХІДНИХ**

Удосконалення властивостей і технології виробництва твердих фотополімеризаційноздатних матеріалів (ФПМ) в Україні набуло особливого значення у зв'язку з масовим використанням їх у поліграфії [4]. Виробництво водорозчинних твердих ФПМ, зокрема "Гідрофот", вимагає спрямовувати ці удосконалення на стабілізацію властивостей композиції. Одним з можливих шляхів розв'язання цих проблем може бути використання карбамінованого полівінілового спирту (КПВС) як полімерної основи водорозчинних ФПМ [2, 3]. Як зшивні агенти ФПМ на основі КПВС використовувались мономери – похідні (мет)акрилової кислоти: гліцидилметакрилат (ГМА), монометакриловий ефір етиленгліколю (МЕГ), 2-оксі-3-диетиламінопропілметакрилат (ОДЕАПМ), диакрилат поліетиленгліколю (ДАПЕГ), епоксіакрилат на основі епоксидної смоли (ЕАС-ДЕГ). Масовий вміст основної речовини становить 95–99%. Для ініціювання полімеризації використовувались 2,2-диметоксі-2-фенілацетофенон (ч.) 1,2-дифенілетан-діон-1,2, 2,2-ди(8-гідроксі) 3,6-диоксаоктилокси // -1-фенілетанон. Модифікація полівінілового спирту (ПВС) карбамідом у розчині (чи розплаві) дозволяє отримувати високоеластичні полімери, які характеризуються стабільністю водних розчинів і можуть бути використані у фотополімерних композиціях (ФПК).

Будова синтезованого КПВС, за даними спектральних і хімічних аналізів, така:



де $x = 62,0 - 98,75\%$; $y = 0,25 - 20,0\%$; $z = 1,0 - 18,0\%$ [2].

Для регулювання процесами полімеризації ФПМ необхідні інградієнти, які забезпечували б необхідну світлочутливість, оптичну прозорість і водорозчинність фотополімерних шарів (ФПШ). У системі “тверда полімерна матриця – мономер – фотоініціатор” при фотополімеризації відбуваються фотохімічні перетворення, внаслідок яких змінюються оптичні характеристики, що відіграють значну роль у формуванні градієнта освітленості ФПШ.

Для оцінки поведінки ФПШ у процесі опромінювання УФ-світлом (лампа ЛУФ-80) знято спектри мутності Н плівок ФПК на основі КПВС з масовим вмістом 40% мономерів (рис. 1).

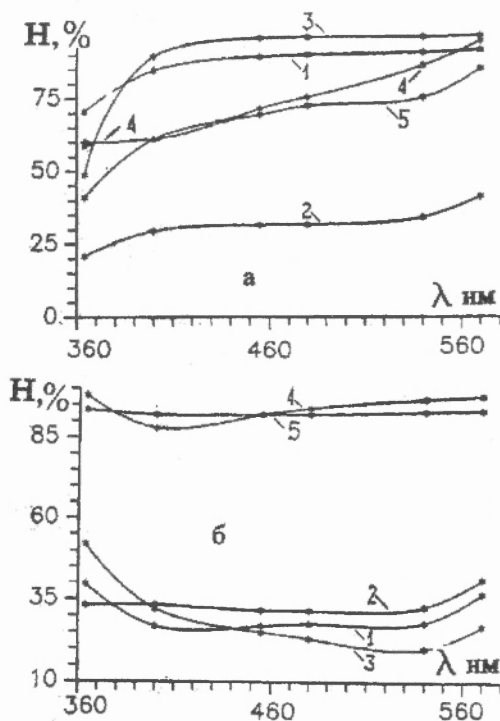


Рис. 1. Спектри мутності неекспонованих (а) та експонованих (б) ФПШ на основі КПВС 18/11 з вмістом 40% мономерів:
 1 – ГМА; 2 – МЕГ; 3 – ОДАЕПМ; 4 – ДАПЕГ; 5 – ЕАС-ДЕГ.
 ФІ – кеталь (5% мас. на мономер)

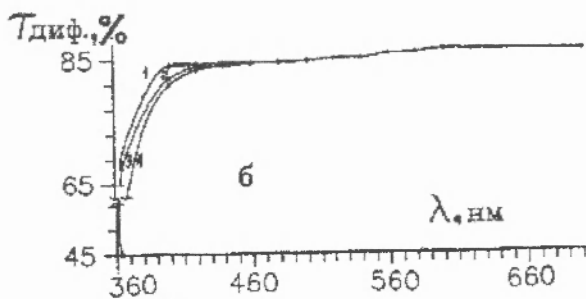
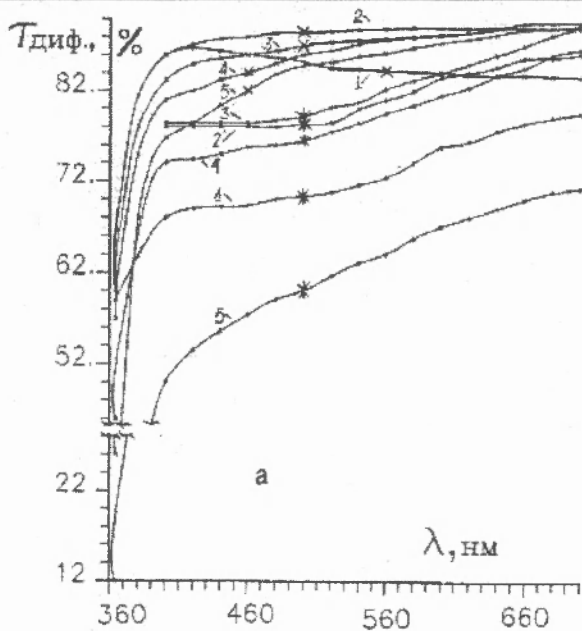
Мутності неопромінюваних ФПМ у зоні 360 – 400 нм характерна послідовність ГМА > ОДЕАПМ > ДАПЕГ > ЕАС–ДЕГ > МЕГ. У процесі експонування, при використанні ГМА і ОДЕ–АПМ, мутність зменшується, а для ЕАС–ДЕГ, ДАПЕГ – збільшується. Для ФПК з МЕГ вона стабільна (рис. 1, б).

Дослідження дифузного пропускання ФПК у процесі фотополімеризації показують, що зміна фазового стану неоднозначно впливає на прозорість системи (рис. 2). У системах з ДАПЕГ (рис. 2,а) при опроміненні дифузне пропускання $\tau_{\text{диф}}$ спочатку зростає (~8%), але через 10 с знижується. Це, мабуть, пояснюється утворенням в цій системі внутрішніх напружень, які збільшують помутніння із зростанням відносної частини заполімеризованого полімера.

Аналогічна поведінка $\tau_{\text{диф}}$ у ФПК з ГМА (рис. 2,а). При зростанні експозиції $\tau_{\text{диф}}$ збільшується в межах 400–700 нм, але потім поступово зменшується (360–460 нм). На характер пропускання впливають гомогенність структури та поява хромофорних фрагментів у продуктах фотолізу, які можуть спричинити процес поглинання. Величина H у даному випадку поступово знижується до рівня 28–35%. У плівках з МЕГ (рис. 2,б) при фотополімеризації змін в межах 420–700 нм практично не спостерігається.

При використанні ОДЕАПМ (рис. 2, в) $\tau_{\text{диф}}$ зростає в межах 400–700 нм з одночасним різким зниженням H до 40%. У плівках з ЕАС–ДЕГ поглинання зростає своєрідно, що можна пояснити несумісністю КПВС та поліЕАС–ДЕГ (рис. 2, г).

В усіх зразках із збільшенням дози опромінення, пропускання в зоні 360–400 нм зменшується, що свідчить про подібність зонних процесів.



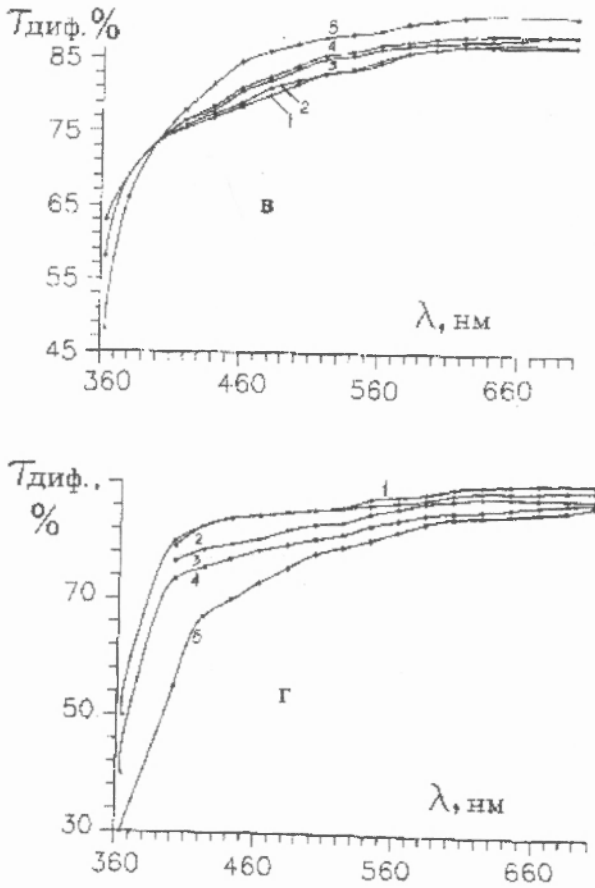


Рис. 2. Спектри дифузного пропускання ФПШ на основі КПВС 18/11 з вмістом 40% мономерів:
 (а) х – ГМА, * – ДАПЕГ, (б) – МЕГ
 (в) – ОДЕАПМ, (г) – ЕАС-ДЕГ.
 ФІ – кеталь (5% мас. на мономер). Товщина плівки 0,7 мм.
 1 – неекспоновано; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 600; 5 – 2400 Дж/м²

Спектральні дослідження самих мономерів (рис. 3) показують, що в зоні понад 320 нм вони достатньо прозорі і в плівках КПВС значного поглинання викликати не можуть. Фотоініціатори, що розглядалися, містять карбонільну хромофорну групу, спряжену з ароматичним кільцем і поглинають УФ-випромінювання в області 300–400 нм. Максимальний показник екстинції в зоні 320–360 нм має кеталь ($\epsilon = 200\text{--}225 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$), що в кілька десятків раз перевищує екстинцію мономеру і полімеру.

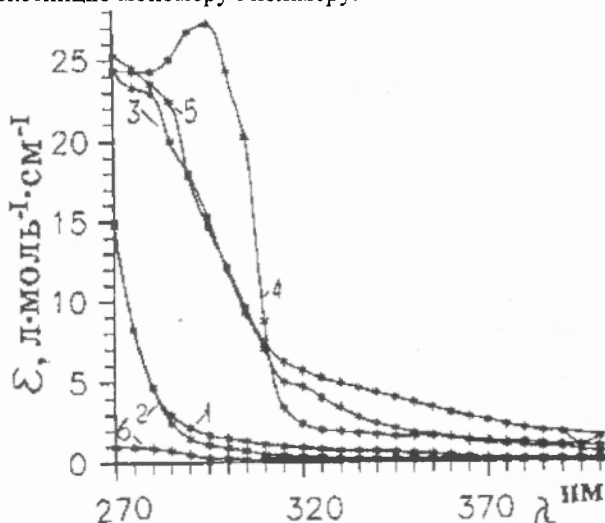


Рис. 3. Спектри екстинції мономерів в етанолі:
1 – ГМА; 2 – МЕГ; 3 – ОДЕАПМ; 4 – ДАПЕГ;
5 – ЕАС–ДЕГ; 6 – ДМАЕ

Очевидно, на характер зміни пропускання світла в зоні 300–400 нм найбільше впливають процеси розкладу фотоініціатора з утворенням продуктів фотолізу та фотополімеризації. Для в'ясування тих процесів, які відбуваються в зоні ФІ, проводили фотоліз 2.2-диметоксі-2-фенілацетофенону в твердій фотополімерній матриці з найбільш гомогенним середовищем.

Рис. 4 характеризує кінетику показника поглинання ФПШ на основі КПВС 18/11 з вмістом 40% МEG на полімер.

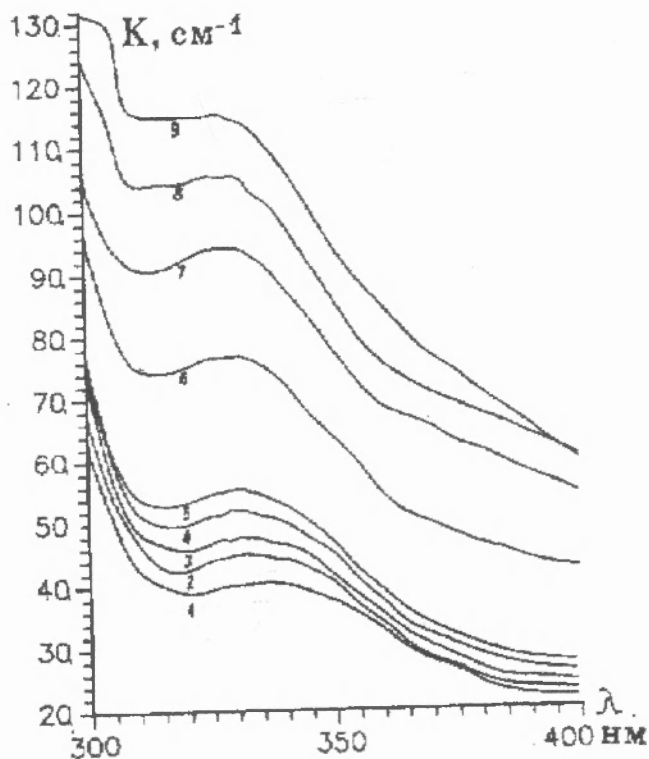


Рис. 4. Кінетика показника поглинання ФПШ на основі КПВС 18/11 з вмістом 40% МEG на полімер. ФІ – кеталь (5% мас. на мономер).

1 – неекспоновано; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 400; 5 – 600; 6 – 2400;
7 – $6 \cdot 10^3$; 8 – $12 \cdot 10^3$; 9 – $35 \cdot 10^3$ Дж/м²

Виявилось, що збільшення часу експонування суттєво підвищує оптичну щільність в області 300–340 нм. Вона зміщена від зони поглинання 2,2-диметокси-2-фенілацетофенону в розчині, де спостерігається виражений пік поглинання на хвилі 330 нм. Згідно з [1], одним з продуктів фотолізу кеталю є бензил, який має значне поглинання в зоні 300–360 нм. Можна допустити, що

він і продукти його розкладу викликають зростання оптичної густини. Для перевірки цього припущення записані спектри ФПК, де як ФІ використовувався 1,2-дифенілетандіон-1,2 (бензил). Характер поведінки показника поглинання K (рис. 5) у даному випадку виявився подібним. Збільшення поглинання може пояснюватись розкладом бензилу з утворенням продуктів дисоціації, які мають більшу оптичну густину в досліджуваному діапазоні. Аналогічно випадкові з кеталем спостерігається і поява плеча в діапазоні 315–325 нм при великій експозиції ($E = 35 \cdot 10^3$ Дж/м²).

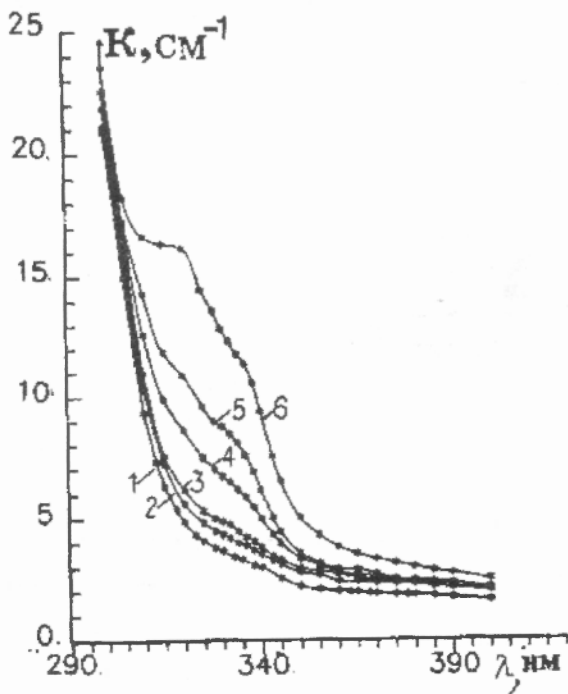


Рис. 5. Кінетика показника поглинання ФПШ на основі ПВС 18/11 з вмістом 40% МEG на полімер. ФІ – бензил (5% мас. на полімер).
1 – неекспоновано; 2 – 600; 3 – 2400; 4 – 6000;
5 – $12 \cdot 10^3$; 6 – $35 \cdot 10^3$ Дж/м²

У плівках без мономерної фази в присутності диетиленгліколю як розчинника 2,2-диметоксі-2-фенілацетофенону спостерігається дещо інший характер спектрів (рис. 6). При мінімальній експозиції показник поглинання K збільшується в зоні 350–400 нм. У результаті фотолізу втрачається форма кривої поглинання, характерна для кеталю, зникає пік з центром 328–335 нм і з'являється своєрідність поведінки K в діапазоні 320–360 нм. Швидкість перетворень у 2–2,5 рази менша, ніж в присутності мономеру, що свідчить про активну участь метакрилатів у цих процесах.

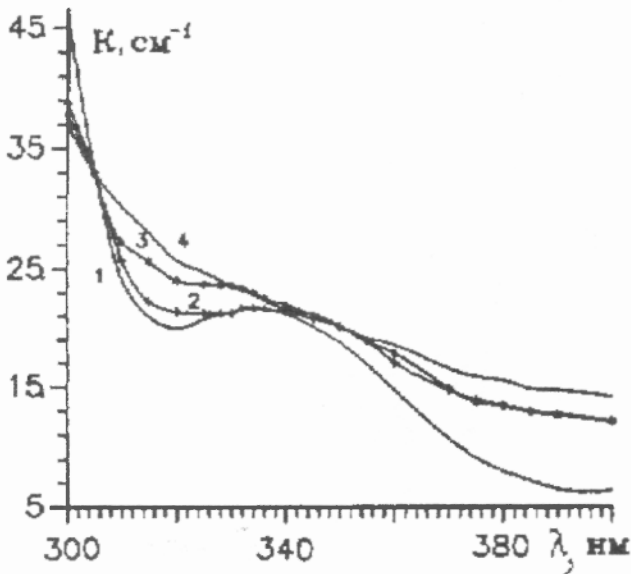


Рис. 6. Зміна показника поглинання композиції ПВС 18/11: диетиленгліколь: кеталь – 100:50:2,5.
1 – неекспоновано; 2 – 300 с; 3 – 600 с; 4 – 1800 с

Однією з причин збільшення оптичної густини плівок може бути надлишкова концентрація ФІ, бо певна його частина не вступає в процеси фотодисоціації. Це сприяє зниженню прозорості та збільшенню градієнта освітленості.

У ФПК, де як ФІ використовувався 2,2-ди(8-гідроксі)3,6-диоксаоктилокси//1-фенілетанон, збільшення поглинання не

спостерігалось. Це підтверджується експериментально (ФПШ у процесі експонування не змінюють забарвлення).

Проведені дослідження показують, що для вибору оптично прозорих і гомогенних систем на основі КПВС слід використовувати мономери, аналогічні за природою з МEG. Вони сприяють зменшенню градієнта освітленості, що запобігає утворенню у ФПМ зон з рівнем полімеризації меншим, ніж у приповерхневих шарах. Достатньо високий ступінь зшивання композиції в присутності МEG (не менше 40%) зумовлений доброю сумісністю цього мономеру з матрицею КПВС. У випадку введення ДАПЕГ з концентрацією понад 40% спостерігається інтенсивне “випітнення” мономеру з ФПШ. Враховуючи найбільшу сумісність МEG з КПВС, запропоновано використовувати його як основний мономер, що забезпечує високі оптичні показники ФПШ при достатніх величинах фотохімічних перетворень. При розподілі МEG у матриці ФПК спостерігається відсутність великих гетерофазних включень.

Для отримання прозорих плівок у композиції КПВС: МEG запропоновано додавати мономери ГМА і ОДЕАПМ, для яких характерне зменшення параметрів розсіювання і поглинання при експонуванні завдяки більшій прозорості системи.

1. Гейтчер Л., Вострицкий Д. Механизмы действия и применение фотоинициаторов // Адгезивы и адгезионные соединения. М., 1968. 2. Козак О.П. Фотополімеризаційноздатні матеріали для виготовлення флексографських друкарських форм на основі карбамінованого полівінілового спирту: Автореф. дис...канд. техн. наук Львів, 1995. С. 21. 3. Шибанов В.В. Козак О.П. Водовымывные фотополімерные печатные формы на основе поливинилового спирта // Деп. В ГНТБ України. 21.06.94. № 1204. Ук. 94. 4. Шибанов В., Козак О. Флексографский друк в Україні // Палітра друку. 1995. № 1. С. 32–33.

Стаття надійшла до редколегії 28.01.98