

УДК 655.22:621.375.826

Р.С. Зацерковна, Л.С. Слоцька

**СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ
ВИГОТОВЛЕННЯ ОФСЕТНИХ ДРУКАРСЬКИХ
ФОРМ ЛАЗЕРНИМ ГРАВІРУВАННЯМ**

У поліграфічному виробництві більшість процесів пов'язана з різноманітними хімічними перетвореннями та взаємодіями. Для контролю та керування тими чи іншими хімічними реакціями потрібно досконало знати, за якими схемами і за яких умов вони протікають. Найбільш розповсюдженим методом для здійснення цього завдання є інфрачервона спектроскопія (ІЧ-спектроскопія).

ІЧ-спектроскопія – один із найпоширеніших методів дослідження фізико-хімії матеріалів, який дозволяє розв'язувати задачі кількісного та якісного аналізу речовин, будови молекул, хімізму процесів, що відбуваються в різних системах [2], досліджувати речовини в газоподібному, рідкому чи твердому стані, причому їх кількість може бути незначною. Крім того, діапазон використання цього методу розширюється завдяки можливості запису спектрів у проходячому та відбитому, поляризованому та неполяризованому світлі.

Усе це дозволило використати метод ІЧ-спектроскопії для дослідження полімерних шарів (ПШ) для лазерного гравірування (ЛГ) офсетних друкарських форм (ОДФ).

ІЧ-спектри поглинання плівок ПШ та порошкових продуктів деструкції шарів після лазерного опромінення отримували на спектрофотометрі UR-20. Для запису спектрів користувалися плівками, відлитими з розчинів ПШ (товщиною 5–10 мкм) і таблетками продуктів термодеструкції шарів, запресованими з KBr [1, 3].

Аналіз ІЧ-спектрів ПШ показав, що при термічному формуванні (висушуванні) їх при температурі $70^{\circ}C$ протягом 3–5 хв суттєвих змін у спектрах не відбувається (рис.1, крива 2), що вказує на відсутність хімічних реакцій. Проходить лише часткове усунення розчинника, про що свідчить зменшення інтенсивності смуги поглинання 1710 см^{-1} (валентні коливання $-C-O-$ груп ацетону, зв'язаних водневим зв'язком з гідроксильними групами полімера). Те саме спостерігається і при введенні термоініціатора.

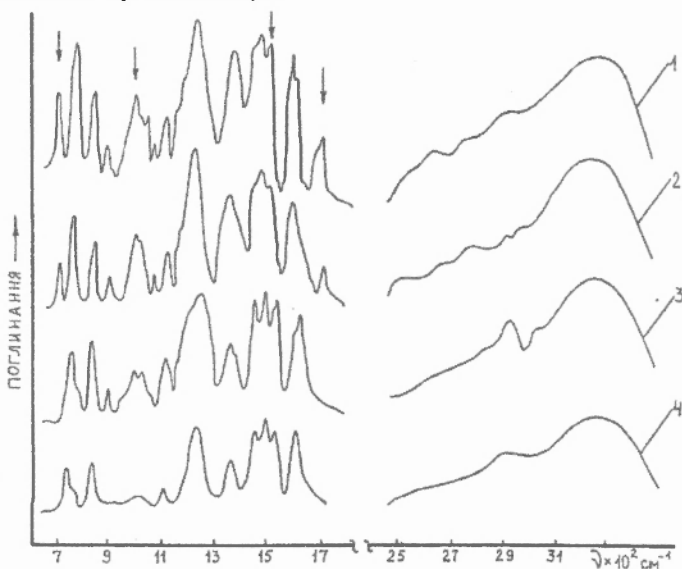
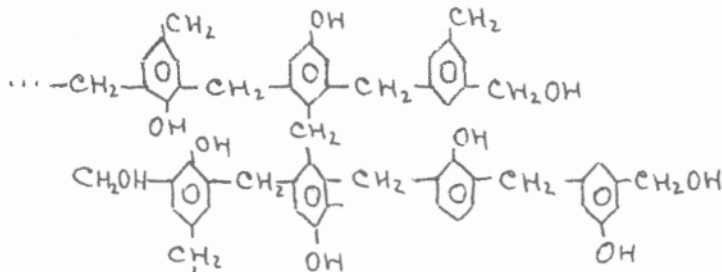


Рис.1. ІЧ-спектри немодифікованого ПШ:

- 1 – ПШ без обробки; 2 – ПШ після висушування;
- 3 – ПШ після термообробки; 4 – продукти деструкції ПШ

При проведенні термообробки, тобто підвищенні температури до 130–140°C, зникає смуга поглинання 1710 cm^{-1} (рис.1, крива 3). Це свідчить про руйнування водневих зв'язків між молекулами ацетону і –ОН групами фенолоформальдегідної смоли (ФФС), що сприяє повному усуненню розчинника.

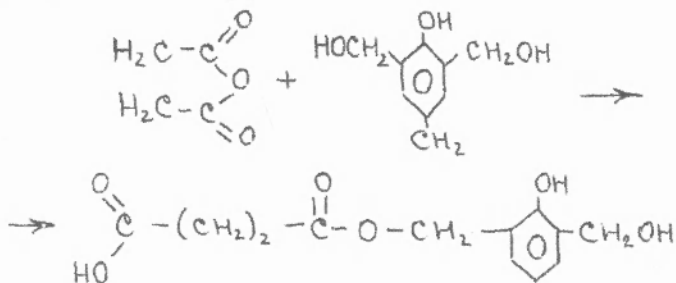
По завершенні термообробки спостерігаються суттєві зміни в ІЧ-спектрах (рис.1, крива 4): зменшується інтенсивність смуги 760 cm^{-1} , маємо перерозподіл інтенсивності в смузі 1600–1620 cm^{-1} , відбуваються зміни в області 980–1060, 1300–1400 cm^{-1} . Смуги 760 та 1600–1620 cm^{-1} пов'язані з коливаннями монозаміщеного бензольного кільця, що свідчить про участь бензольного кільця в створенні хімічних зшивок у полімері. Поліконденсація з виділенням води за рахунок метилольних груп та бензольних ядер макромолекул резольної смоли з перетворенням їх у диметилефірні групи (виникнення смуги 1055 cm^{-1}) приводить до затвердіння ПШ, при якому утворюється зшита сітчаста структура, з продуктами, що не плавляться і не розчиняються в органічних розчинниках, лугах, воді за такою схемою:



Таким чином, на фоні існуючої фізичної просторової сітки завдяки водневим зв'язкам між гідроксильними та метилольними групами утворюється просторова сітка за рахунок виникнення хімічних зв'язків. При цьому можливе протікання вторинних реакцій з утворенням хінонметидних структур, що може призвести до погіршення фізико-механічних властивостей полімера.

При введенні у ПШ домішок, зокрема янтарного ангідриду, в ІЧ-спектрах з'являються інтенсивні смуги 1220 і 1720 cm^{-1} складноефірної групи та смуги 2620 і 2730 cm^{-1}

карбоксильних груп (рис. 2, 3). Це відбувається за рахунок утворення складнофірних зв'язків



і сприяє покращенню еластичності ПШ.

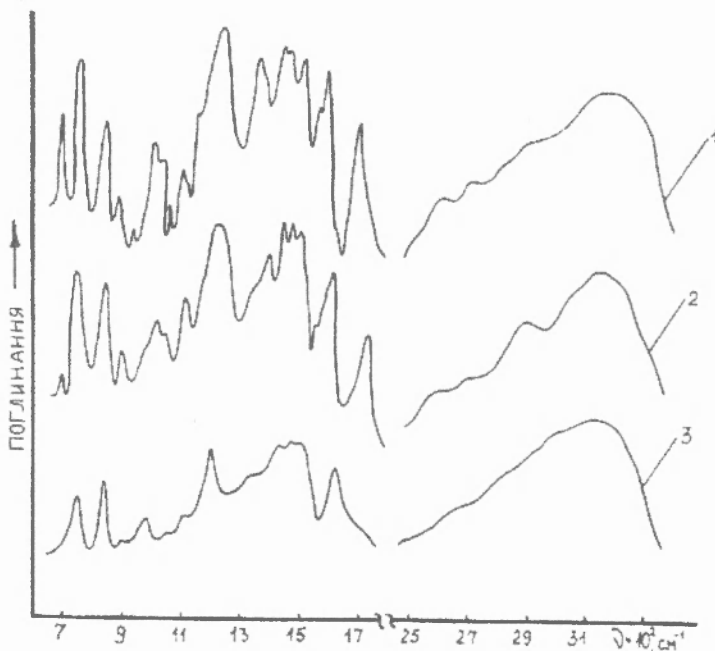
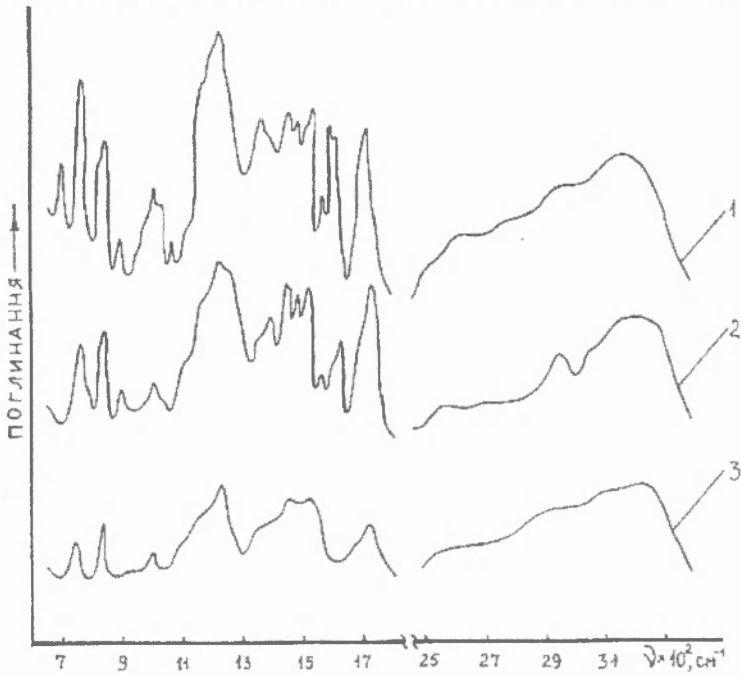
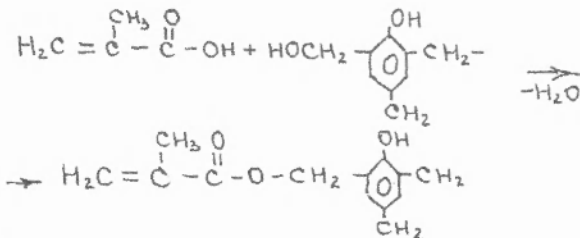


Рис. 2. ІЧ-спектри ПШ+ 5% янтарного ангідриду:
 1 – ПШ без обробки; 2 – ПШ після висушування і термообробки; 3 – продукти деструкції ПШ



**Рис.3. ІЧ-спектри ПШ+ 15% янтарного ангідриду:
1 – ПШ без обробки; 2 – ПШ після висушування
і термообробки; 3 – продукти деструкції ПШ**

При введенні у ПШ метакрилової кислоти збільшується смуга 1710 cm^{-1} (рис. 4), виникають зміни в області $900\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$, що вказує на взаємодію кислоти з гідроксилами, можливо, за схемою



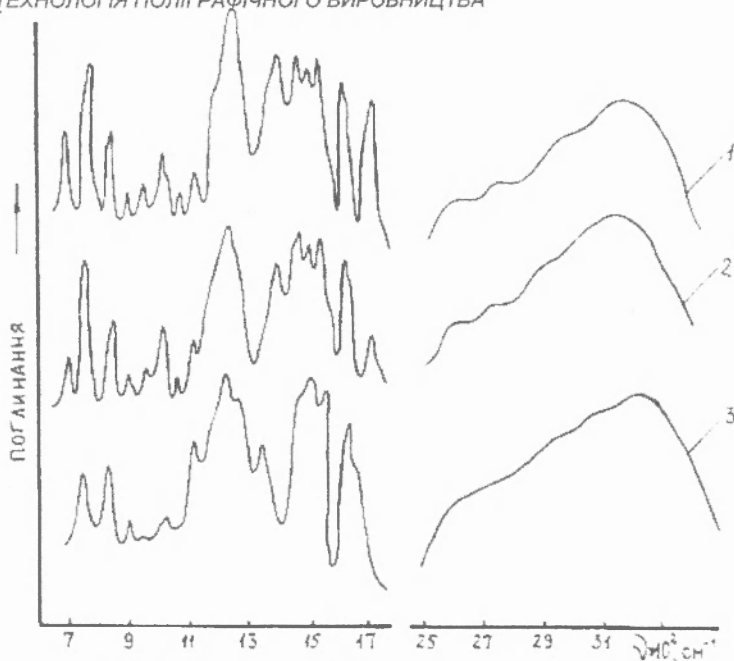


Рис. 4. ІЧ-спектри ПШ+ метакрилова кислота:
1 – ПШ без обробки; 2 – ПШ після висушування та термообробки; 3 – продукти деструкції ПШ

При введенні до шару N, N¹-етилендималеїнамідю зникає смуга поглинання 1060 см⁻¹, спостерігається перерозподіл інтенсивностей у складній смузі 1250 см⁻¹ і зростає інтенсивність поглинання в області 1420 см⁻¹ (рис.5). Це свідчить про наявність хімічної реакції з утворенням нових хімічних зв'язків, поява яких сприяє зниженню крихкості шарів і покращенню їх адгезії.

При дії лазерного випромінювання на ПШ (у процесі гравірування форми) відбувається термічна деструкція полімера шарів.

При термодеструкції ПШ в ІЧ-спектрах зникають смуги 2610 та 2730 см⁻¹ (рис.1–5, криві 4) за рахунок декарбонування та декарбонування, а зміщення смуги поглинання 1370 до 1315 см⁻¹ свідчить про руйнування зшитої структури полімера, яке відбувається, очевидно, по зв'язках –CH₂O:

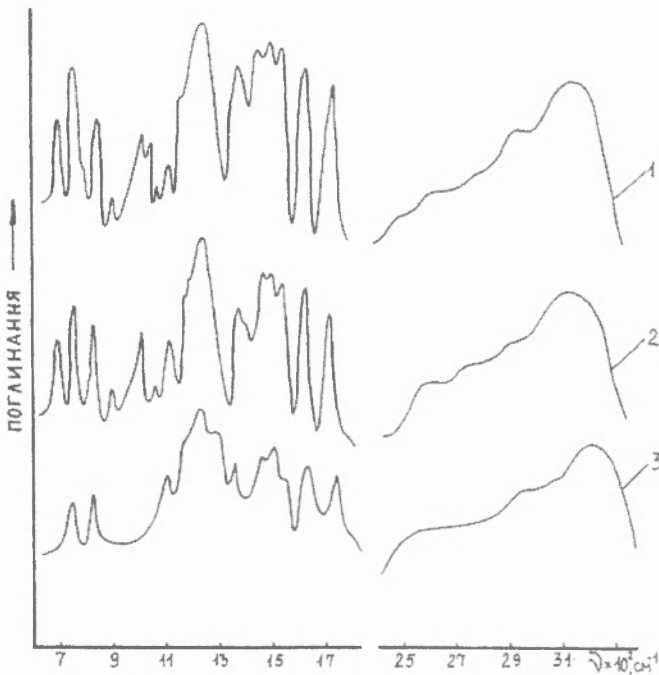
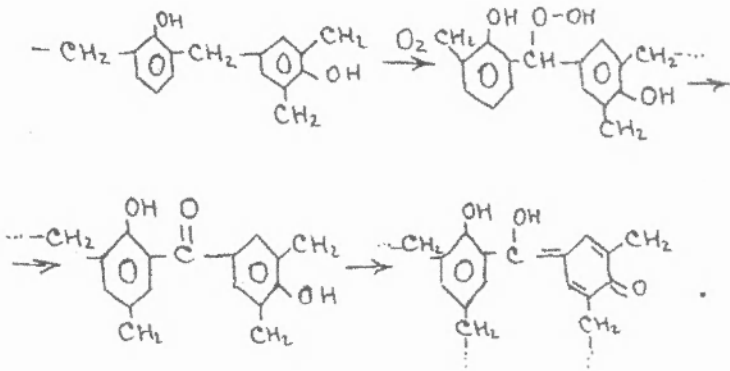


Рис. 5. ІЧ-спектри ПШ+ етилендималеїнамід:
 1 – ПШ без обробки; 2 – ПШ після висушування і термообробки; 3 – продукти деструкції ПШ

Таким чином, спектроскопічними дослідженнями ПШ з домішками та без них доведено, що в цих матеріалах при термозатвердінні утворюється просторово сітчаста структура, типова для перетворення фенол-формальдегідних смол. Запропоновано пояснення до процесу утворення цієї структури при наявності модифікуючих домішок, а також здійснено спробу проаналізувати процес термічної деструкції деяких ПШ під дією лазерного опромінення.

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Под ред. Шморина Д.Н. М., 1963.
2. Тарутин Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. Л., 1986.
3. Эллиот А. Инфракрасные спектры и структура полимеров. М., 1972.

Стаття надійшла до редколегії 28.01.99