

С. В. АНИСИМОВА, А. Р. БАБИЧ, В. А. КРАВЧУК, Е. Т. ЛАЗАРЕНКО

СВІТЛОЧУТЛИВІСТЬ ФОТОПОЛІМЕРІВ

Відносну світлочутливість фотополімерів (мономерів, полімерів, мономерно-полімерних композицій) визначають різними методами, які можна звести до визначення швидкості фотохімічних перетворень під дією певної кількості світлової енергії.

Глибина фотохімічних перетворень фотополімерних матеріалів і швидкість досягнення потрібного ступеня їх — найважливіші показники якості та їх техніко-економічної характеристики.

Для аналізу глибини фотохімічних перетворень найчастіше застосовують метод визначення розчинної золь-фракції або кількості утвореної гель-фракції [16] у фотополімеризаційно зшитому продукті.

Для характеристики глибини зшивання полімеру світлом використовують середній коефіцієнт зшивання за Чарлзбі

$$\delta = \frac{2}{g} \left(\frac{1}{\sqrt{1-g}} - 1 \right),$$

де g — частка гель-фракції.

Визначити середнє число поперечних зв'язків, що припадають на кожен молекулу полімеру, можна й за рівнянням [11]

$$\gamma = \frac{S^{0.5} - 1}{1 - S},$$

де S — кількість золь-фракції.

Глибину фотополімеризаційного зшивання і фотодеструкції характеризують середньою молекулярною вагою золь-фракції, опрацьовуючи результати експериментів за формулою [18]

$$S + \sqrt{S} = \frac{P_0}{g_0} + \frac{1}{g_0 U_1 \cdot r},$$

де S — золь-фракція; P_0 — число розривів головного ланцюга на середньочислову молекулу; g_0 — число поперечних зшивок на цю ж молекулу; r — доза опромінювання; U_1 — середньочисловий коефіцієнт полімеризації.

Співвідношення швидкості деструкції і зшивання визначають також за спрощеним рівнянням [9]

$$\frac{P_0}{g_0} = S + \sqrt{S}.$$

Ступінь структурування оцінюють змінами гель-фракції, питомої в'язкості та термомеханічних характеристик, доповнюючи їх термогравіметрією [2].

Фотохімічні перетворення досліджують, визначаючи кількість золь-фракції і питому в'язкість [9].

Середнє число активованих ланцюгів (середнє число зшитих ланок) розраховують за Уоллом [16]

$$\frac{\bar{V}_e}{V} = \frac{\sigma}{RT(\epsilon - \epsilon^{\frac{1}{2}})},$$

де σ — напруга стиску; ϵ — відносна деформація; T — абсолютна температура; R — газова стала.

Кількість зшивок (ефективних ланцюгів) в одиниці об'єму полімеру визначають за формулою Флорі [3]

$$V = \frac{V_r + \mu V_r + \ln(1 - V_r)}{V_0 \left(V_r^{\frac{1}{3}} - \frac{V_r}{2} \right)},$$

де V_0 — об'єм агента набухання (розчинника); V_r — об'ємна доля полімеру в гелі, що перебуває у стані набухання; μ — константа Хаггінса, що враховує взаємодію між розчинником і полімером. Причому

$$V_r = \frac{1}{1 + Q \frac{P_r}{P_s}},$$

де Q — величина рівноважного набухання; P_r — густина полімеру; P_s — густина розчинника.

Кількість поперечних зв'язків визначається двома методами, які дають задовільні результати за величиною рівноважного набухання відповідно за Флорі—Ренером та величиною рівноважного модуля пружності за Уоллом.

Глибину фотохімічних перетворень досліджують зміною характеристичної в'язкості і об'ємним ступенем набухання освітлених і неосвітлених зразків [14]

$$g_m = \frac{V}{V_0},$$

де V_0 — об'єм полімеру перед набуханням; V — рівноважний об'єм набухання полімеру.

Ступінь зшивання визначають поєднанням методів набухання зі спостереженням хімічних перетворень за допомогою інфрачервоної спектроскопії [15].

Для дослідження тримірної полімеризації запропоновано і удосконалено ділатометричний метод [4].

Рекомендують визначати рівень ствердіння полімерів за допомогою випаровуючого радіаційного аналізу, який полягає в тому, що в розчинник додають сполуку, яка містить ізотоп вуглецю, а потім цей розчинник наноситься на полімер і його рівномірно випаровують. Швидке падіння числа розрядів на лічильнику Гейгера—Мюллера вказує високий рівень ствердіння полімеру [6].

Показана можливість безперервного вивчення процесу утворення поперечних зв'язків шляхом реєстрації залежності в'язкості від часу переробки на пластографі типу Брабендера і встановлено залежність між ступенем зшивання і в'язкістю за η_B Брабендером [13]

$$g = AB \eta_B,$$

де A і B — сталі.

Осмометричний метод вивчення структури зшитих полімерів і спеціальний прилад для здійснення дослідів запропоновано в [17].

Ступінь зшивання можна визначати, використовуючи три методи: знаходження кількості золь-фракції, дослідження набухання і вивчення рівноважного модуля пружності.

Для вивчення кінетики полімеризації застосовують зміну значень об'ємного питомого електроопору [10].

Глибину перетворень в просторово-сітчастому зшитому полімерному продукті оцінюють за гель(золь)-фракцією, рівноважним модулем пружності, величиною рівноважного ступеня набухання.

Виділяють і характеризують три методи визначення ступеня зшивання полімерів:

а) феноменологічний (нерозчинність, неплавкість, обмежене набування). До цих визначень треба ставитись з обережністю, бо нерозчинність може означати, що не знайдено ще розчинника для даного лінійного полімеру;

б) молекулярний, заснований на відомостях про фізичні й хімічні зв'язки, функціональності початкового мономеру тощо. Але тут необхідно вважати, що висока локальна концентрація відносно слабких зв'язків може створити враження про достатньо стабільну сітку;

в) операційний (визначення рівноважного модуля пружності). Останній найбільш корисний, але він дає усереднені характеристики.

Вважають, що вимірювання ступеня набування теоретично обгрунтовано в ідеальній системі, але обмежено його малим рівнем. При довгочасній екстракції можливе усунення розгалужених або незначно зшитих полімерів, які перебувають в майже гелевидному стані. Механічні випробування (особливо при підвищених температурах) корисні, але становлять теоретичний інтерес тільки в тому випадку, якщо система поводить себе як ідеальний каучук. Абсорбція інфрачервоного світла поперечними зв'язками не досить інтенсивна або недостатньо характерна для встановлення поперечних зв'язків, хоча наявність декількох містків (типу кисневого) може бути визначена. Метод ядерного магнітного резонансу (ЯМР) також нечутливий для визначення поперечних зв'язків [7]. Вважається корисним застосування деяких змінених методів визначення густини поряд з визначенням зміни набування.

Метод електропровідності вважають доцільним застосовувати під час вивчення тримірної полімеризації і визначення деяких молекулярних параметрів, оскільки він не дозволяє руйнувати зв'язок. Незважаючи на велику кількість праць, відсутні єдині погляди на реакції зшивання і оптимальний метод оцінки ступеня зшивання полімерів і фотополімерів.

Названі методи оцінки фотохімічних перетворень фотополімерів, полімерів, мономерів і швидкості цих перетворень здебільшого не використовувались для оцінки світлочутливості в поліграфічній промисловості фотополімерних шарів й пластин, але вони необхідні при вивченні механізму фотополімеризації, характеристики і вибору фотополімеризуючих систем у зв'язку з конкретними технологічними вимогами.

У поліграфії методи визначення швидкості глибини фотохімічних перетворень фотополімерів (відносної світлочутливості) такі:

$$S = - \lg H_0,$$

де H_0 — кількість світла, під дією якого за певний час фотополімерний копіювальний шар, що експонується під ступеневим оптичним клином, зшивається до втрати розчинності на певному полі клина.

Мерилл та Анрух [6] відносну світлочутливість копіювальних шарів визначають як обернену величину експозиції, яка необхідна для переведення полімеру в нерозчинний стан, що виражається значенням світлочутливості в умовних одиницях за рівнянням

$$S_x = S_e \frac{\text{antilog } D_x}{\text{antilog } D_e},$$

де D_x і D_e — щільності напівтонової шкали, під якими втратили розчинність відповідно контрольний і випробуваний зразки.

У [5] вивчався сенситометричний метод визначення відносної світлочутливості копіювальних шарів (в тому числі і спектральної), де

світлочутливість визначають як величину, обернену експозиції, в результаті якої на пластині зшивається шар товщиною 0,5 мкм

$$S_{d=0,5} = \frac{1}{H_{d=0,5}},$$

де $S_{d=0,5}$ — світлочутливість шару; $H_{d=0,5}$ — експозиція, яка викликала зшивання.

Детальний аналіз методів визначення відносної світлочутливості проведено М. М. Полянським і З. П. Гамазіною [8]. На думку цих дослідників, названі методи не передбачають оцінки якості копіювальних шарів, наприклад, їх виділяючої і роздільної здатностей; не дозволяють установити оптимальні умови експонування штрихових і мікроштрихових зображень, що викликано використанням ступеневих оптичних клинів як модулятора експозиції; не забезпечують точного визначення величини світлочутливості через використання згаданих клинів або через зміну спектрального складу діючого випромінювання при використанні безперервних оптичних клинів.

У [8] пропонується також апаратура і метод визначення відносної світлочутливості фотополімерного копіювального шару одиничної товщини

$$S_{од} = \frac{1}{H} 10^{kd},$$

де H — експозиція, що зумовила стійке зшивання з максимальною роздільною здатністю і задовільною якістю растрових полів; k — показник екстинції шару; d — товщина шару.

Всі вищезгадані методи визначення відносної світлочутливості використовуються для оцінки фотополімерних копіювальних шарів.

В [17] пропонується визначати відносну світлочутливість, яку у [1]

$$S_{відн} = \frac{10}{H_{\gamma=3}},$$

де $H_{\gamma=3}$ — дозована кількість освітлення, яке забезпечує одержання середнього коефіцієнта зшивання. Там же дається метод визначення ефективної світлочутливості, що забезпечує потрібну якість фотополімерних друкарських форм,

$$S_{еф} = \frac{100}{H_{wb3} P_{опт}},$$

де $H_{wb3} P_{опт}$ — дозована кількість освітлення, яка забезпечує одержання на модельному зразку фотополімерних друкарських форм оптимальних показників.

У [12] розроблено прилад і метод сенситометричного випробування фотополімерних пластин, що утворюють рельєфне зображення, побудовою сенситограми $d=f(\lg H)$, аналогічної сенситометричним випробуванням галогенідсрібних шарів. За критерій світлочутливості приймають задану товщину шару, зшитого під дією світла фотополімеру в середній ділянці характеристичної кривої

$$S_{d=20\mu} = \frac{10^{16}}{It},$$

де I — сила світла; t — час.

Таким чином, методи визначення глибини фотохімічних перетворень фотополімерів (їх світлочутливості) різноманітні і відрізняються ступенем точності й надійністю, принципом дії і складності застосованої апаратури, неоднаковою тривалістю визначення критерію методу, здатністю до механізації та автоматизації процесу, економічністю.

ЛІТЕРАТУРА

1. Анисимова С. В. [та ін.]. Визначення характеристик фотополімерних шарів і друкарських форм.—Тези доповідей наукової конференції Українського поліграфічного інституту ім. Івана Федорова, Львів, 1966.
2. Белякова А. П. [и др.]. Светочувствительность поливинилацетата и его производных.—«Высокомолекулярные соединения», 1965, № 9.
3. Журавлева И. В. [и др.]. Образование пространственных сеток в процессе термического и термоокислительного старения полиакрилатов.—«Высокомолекулярные соединения», 1965, № 11.
4. Зотов Л. И., Седов Л. Н. Метод изучения кинетики линейной и трехмерной полимеризации.—«Пластические массы», 1969, № 9.
5. Дяликов К. С., Гаева Г. Л. Методика определения спектральной чувствительности светочувствительных полимеров.—Труды Ленинградского института киноинженеров, 1967, № 12.
6. Мерилл, Анрух. Фоточувствительные полимеры, содержащие азидные группы.—«Химия и технология полимеров». Сборник переводов, 1965, № 7.
7. Остер Г. Образование шитых и привитых сополимеров.—«Химия и технология полимеров». Сборник переводов, 1965, № 7.
8. Полянский Н. Н., Гамазина З. П. Копировальные процессы в высокой и офсетной печати. М., «Книга», 1967.
9. Роде В. В. [и др.]. Фотохимическая деструкция некоторых полиакрилатов.—«Высокомолекулярные соединения», 1964, № 12.
10. Сажин Б. И. Электропроводность полимеров. М., «Химия», 1964.
11. Седов Л. Б., Андреева Г. М. О свойствах полиэфигов диэтиленгликоля, малеиновой и себаиновой кислот и их сополимеров со стиролом.—«Пластические массы», 1965, № 11.
12. Фрунзе Н. К. Метод сенситометрического испытания фотополімерних шарів, образующих рельефные изображения.—«Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии», 1970, № 5.
13. Aslan V., Cinta T., Roñcea C., Rizesky F. Реакции структурирования полиэтилена высокого давления. Материалы международного симпозиума по полимерам., «Мир», М., 1968.
14. Bruck Stephen D. "S. Res. Nat. Bur. Standars", 1962, A66, N 6.
15. Haffon I. P., Jackson I. B., Miller R. G. "Polymer", 1967, N 1.
16. Hippe Z. "Bull. Acad. Polon. sci. Ser. sci. chim", 1965, N 8.
17. Seeley R. D., Rand P. B. "J. Appl. Polymer Sci", 1965, N 12.
18. Stephenson C. V., Moses B. C., Burks R. E. Tr. Coburn W. C., Tr. Wilcon WS. Ultraviolet irradiation of plastics, "J. Polymer Sci", 55, 162, 1961.

S. V. ANISIMOVA, A. R. BABICH, V. A. KRAVTCHUK, E. T. LASARENKO

THE PHOTSENSITIVITY OF THE PHOTOPOLYMERS

Summary

The modern methods of determining of the depth of photochemical transformations of the synthetic photosensitive materials-photopolymers, and of the rate of those transformations, are considered.
