

ФОТОХІМІЧНЕ ЗШИВАННЯ МОДИФІКОВАНИХ СОПОЛІМЕРІВ МЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ

Поряд з фотополімерними друкарськими формами, які все ширше входять у поліграфічну промисловість, важливого значення надається також розробці та промислового впровадженню нових копіювальних шарів.

У лабораторіях УНДІПП створено копіювальний шар на основі модифікованих сополімерів метакрилової кислоти, що широко застосовується в оперативному офсетному друку, а також при виготовленні цинкових, магнійових та сталевих форм високого друку [1, 2]. Як і в інших негативних копіювальних шарах під дією ультрафіолетових променів, під час експонування відбуваються фотохімічні процеси, внаслідок яких опромінені ділянки шару набувають достатньої стійкості до певних розчинників, в яких неосвітлені ділянки легко розчиняються. Оскільки в основі процесу формування робочих елементів лежать складні фотохімічні перетворення, то першорядного значення набуває вивчення ролі окремих компонентів копіювального шару, їх співвідношення, а також впливу зовнішніх факторів на швидкість і глибину цих перетворень, що і є предметом нашого дослідження.

Серед відомих методів вивчення подібних систем найбільш відповідним для нашого випадку є метод визначення величини гель-фракції [7]. Нерозчинну долю (гель-фракцію) опроміненого копіювального шару визначали шляхом екстрагування в апараті Сокслета зразка, в якому світлочутливий шар був нанесений на алюмінієву фольгу з розвиненою електродлітичним способом поверхнею.

Попередніми дослідями було виявлено, що в процесі екстрагування металічна підкладка не змінює своєї ваги. Це дає змогу визначати величину гель-фракції копіювального шару не віддаляючи його від формного матеріалу.

Копіювальний шар на попередньо знежирену та висушену пластину офсетної фольги розміром 15×20 см наносили, поливаючи спиртовим розчином світлочутливого матеріалу в горизонтальній центрифугі. Политу пластину доводили до повітряно-сухого стану протягом однієї доби при кімнатній температурі. Рівномірність покриття контролювалась візуально та за вагою шару на политій пластині. Зразки, що відхилялись за вагою шару більш як на 2,5% від середнього значення (0,20 г), для дослідів не використовувались.

Опромінення зразків проводили в спеціально виготовленому пристрої нефільтрованим світлом лампи ПРК-4 через відфіксовану основу негативної фотоплівки ФТ-101 і поліетиленову плівку під вакуумом, що відповідає робочим умовам експонування.

Як уже згадувалось вище, глибину фотохімічних перетворень в копіювальному шарі характеризували за величиною гель-фракції, яку визначали за формулою

$$\Gamma = \frac{a-b}{a} \cdot 100\%$$

де a — вага полімерного шару до екстракції; b — вага полімерного шару після екстракції.

З випробуваних екстрагентів (ацетон, етиловий спирт, диоксан та ін.) найзручнішим виявився ацетон, в якому неопромінений шар повністю розчиняється, опромінений — містить високий процент гелі-фракції, а основа, на яку нанесено шар, не змінює своєї ваги при екстрагуванні.

Для визначення часу екстрагування, протягом якого зразок досягає постійної ваги, була знята кінетика втрати ваги неопроміненими і опроміненими зразками протягом 30 хв.

Наведені на рис. 1 результати дослідів показують, що опромінений зразок після тригодинної екстракції набуває постійної ваги, а неопромінений повністю розчиняється за значно коротший проміжок часу. Тому екстрагування зразків у наступних дослідах проводили протягом 3,5 год, тобто часу, достатнього для доведення зразка до постійної ваги.

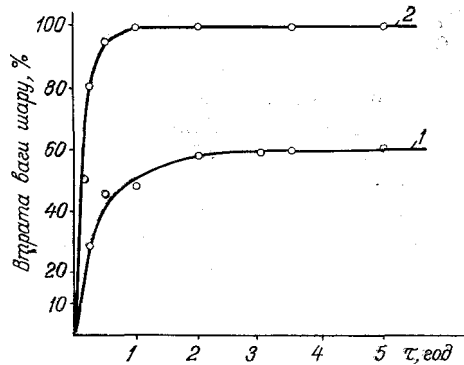


Рис. 1. Кінетика втрати ваги опроміненого (1) та неопроміненого (2) зразків при екстрагуванні ацетоном.

З практичної точки зору важливим є вибір джерела світла та умов експонування, які б забезпечили відповідну глибину зашивання опромінених ділянок шару при достатній швидкості названого процесу. У зв'язку з цим була знята кінетика гелеутворення під час опромінення, виготовлених за вищезгаданою методикою зразків (рис. 2*).

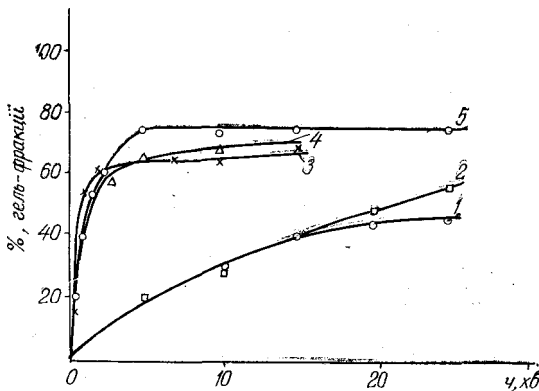


Рис. 2. Кінетика гелеутворення при опроміненні лампами ПРК-4 (1), «Філіпс» (2), ЛУФ-80 (3), ЛЕР-30 (4) і ПРК-7 (5).

Джерелами світла були ртутно-кварцеві горілки (ПРК-7, ПРК-4) та лампи холодного світла (ЛЕР-30, ЛУФ-80, «Філіпс»). Щоб позбавитись теплового впливу на копіювальний шар та створити рівномірне освітлення, лампи ПРК-7 розміщали на віддалі 50 см від опромінюваної поверхні; лампа ПРК-4 була на відстані 35 см, а лампи холодного світла — 6 см. Шар опромінювали повним спектром ламп.

* Експериментальним точкам відповідають середні значення величин гелі-фракції, одержані з трьох паралельних дослідів.

Найефективнішою виявилась лампа ПРК-7, при опроміненні якою спостерігається найбільша швидкість та максимальна величина гелеутворення. Під час опромінення лампами ЛЕР-30 і ЛУФ-80 досягається дещо менша глибина зашивання при такій же початковій швидкості гелеутворення. У випадку ламп ПРК-4 і «Філіпс» спостерігається значно нижча швидкість гелеутворення, що узгоджується зі зменшенням інтенсивності променистої енергії (лампа ПРК-4) та зміщенням спектра випромінювання ламп «Філіпс» у видиму область.

Таким чином, для експонування копіювального шару на основі модифікованих сополімерів метакрилової кислоти як джерела світла можуть бути використані лампи ПРК-7, ЛЕР-30 та ЛУФ-80, які забезпечують достатню величину гелеутворення за короткий проміжок часу.

При з'ясуванні впливу основних компонентів копіювального шару на величину гель-фракції джерелом світла була лампа ПРК-4. Постійний режим роботи лампи забезпечували термостатуванням колби горілки та стабілізацією напруги і контролювали вольтаж та ампераж. Зразки опромінювали протягом 10 хв, екстрагування — 3,5 год.

Як і слід було чекати (рис. 3), зі збільшенням концентрації фотоініціатора збільшується величина гель-фракції, значення якої досягає максимуму при 17—20% вмісту фотоініціатора в копіювальному шарі. Подальше збільшення його вмісту в системі приводить до різкого зниження гелеутворення, що, очевидно, зв'язано з домінуванням деструктивних процесів над процесами зашивання.

При малих концентраціях олігомеру в системі й оптимальній концентрації фотоініціатора спостерігається незначне гелеутворення, величина якого лінійно зростає з концентрацією після досягнення 20%-ного вмісту в системі.

Наведені дані свідчать про малу імовірність участі лінійних макромолекул полімерної основи шару в утворенні просторового полімеру. Очевидно, просторова сітка в цій системі формується, в основному, за рахунок олігомеру (ТГМ-3), здатного до тримірної полімеризації, що й приводить до різкого зменшення розчинності системи. Отже, для досягнення максимального значення величини гель-фракції копіювальний шар необхідно збагачувати полімеризаційноздатним олігомером. Слід зауважити, що збагачення системи олігомером обмежується його сумісністю з полімерною основою.

Для нашого випадку після 40—45% вмісту олігомеру в копіювальному шарі система стає гетерогенною, що затрудняє її практичне використання. Однак 30—40%-ний вміст олігомеру в копіювальному шарі забезпечує відповідну величину гелеутворення при достатній швидкості, що створює сприятливі умови для формування зображення під час копіювання.

Оскільки основні компоненти копіювального шару безбарвні, то для полегшення візуального контролю якості зображення в систему вводять невеликі кількості барвника (наприклад, метилвіолет). Як відомо, в багатьох випадках барвники виступають як сенсibilізатори фотохімічних реакцій [4, 6]. У зв'язку з цим цікаво простежити за впливом метилвіолету на досліджувану систему.

Як бачимо (рис. 4), вже незначні домішки метилвіолету різко знижують величину гель-фракції, яка зменшується зі збільшенням концентрації барвника в копіювальному шарі. Наявність інтенсивної смуги поглинання метилвіолету в області робочої смуги спектра копіювального шару зводить його роль до внутрішнього світлофільтра, що і зумовлює зниження світлочутливих властивостей системи.

Як і у випадку метилвіолету, гідрокінон (див. рис. 4) негативно впливає на світлочутливі властивості копіювального шару, що виражається в зменшенні величини гель-фракції зі збільшенням концентрації гідрокінону. Наявність помітної смуги поглинання гідрокінону в області

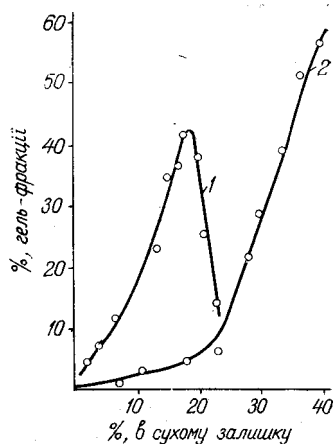


Рис. 3. Залежність величини гел-фракції від вмісту в системі фотоініціатора (1) та олігомеру (2).

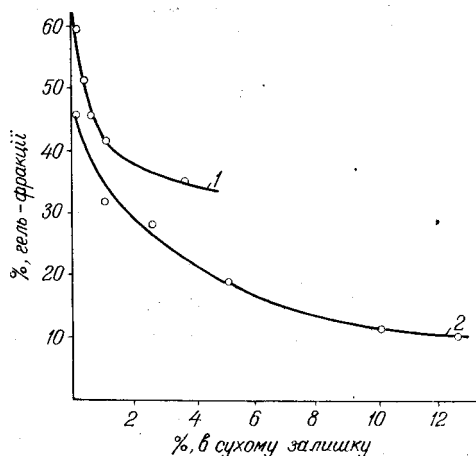


Рис. 4. Вплив метилвіолету (1) та гідрокінону (2) на гелеутворення.

робочої смуги спектра [3] дає змогу пояснити його негативну роль, де він виступає внутрішнім світлофільтром. Однак, будучи класичним інгібітором ланцюгових вільно-радикальних реакцій [5], гідрокінон, у цьому випадку, очевидно, виявляється в основному як активний дезактиватор ростучих полімерних макрорадикалів та радикалів, регенованих фотоініціатором. Таким чином, зумовлена технологічними умовами наявність метилвіолету та гідрокінону в копіювальному шарі приводить до значного пониження його світлочутливих властивостей.

ЛІТЕРАТУРА

1. Авторское свидетельство СССР № 197402.— «Бюллетень изобретений», 1967, № 12.
2. Авторское свидетельство СССР № 261906.— «Бюллетень изобретений», 1969, № 5.
3. Атлас ультрафиолетовых спектров поглощения веществ. Л., «Химия», 1969.
4. Гаева Г. Л. Спектросенситометрические исследования светочувствительных полимеров.— В сб.: Международный конгресс по фотографической науке. М., Внешторгиздат, 1970.
5. Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М. Механизм действия ингибиторов в цепных реакциях жидкофазного окисления.— «Успехи химии», 1958, № 4.
6. Deizenne I. A. Ind. Chim. Belge, 30, № 7, 679, 1962.
7. Maxim L. D., Kuist C. H. Off. Digest, 36, 723, 1964.

Y. P. SHEVTSCHUK, P. I. HAVRYLUK

ON THE QUESTION OF PROTOCHEMICAL LINKING OF MODIFIED METHACRYLIC ACID COPOLYMERS

Summary

In order to investigate the photo-structuring process within the resist layer on the base of modified copolymers of methacrylic acid, a method of determination of the gel-fraction magnitude is developed, which provides the opportunity of the research of the gel-formation in the resist on the printing plates material.

The kinetics of gel-formation within the resist of the use of various light sources is investigated. The influence of the resists component triethyleneglycol-dimethacrylate, benzoin-formaldehyde resin, methyl violet and hydroquinone upon the speed and magnitude of gel-formation is explored.

The negative role of methyl violet and hydroquinone in this process is shown.