

УДК 655.255

*В. КЬОНІГ, Р. ТРАУЦЕДДЕЛЬ,
Е. Т. ЛАЗАРЕНКО, З. Г. ТОКАРЧИК*

УТВОРЕННЯ НЕРОЗЧИННОГО ШАРУ З РІДКИХ ФОТОПОЛІМЕРИЗУЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ

Для виготовлення фотополімерних друкарських форм (ФДФ) часто застосовують рідкі фотополімеризуючі матеріали (РФМ). Необхідна ступінь отвердження таких матеріалів у друкарських

елементах досягається внаслідок радикально-ланцюгової фотополімеризації, остаточне формування ФДФ відбувається після розчинення неосвітлених ділянок [2].

Розглянемо отвердження РФМ, у процесі якого відбувається перетворення мономеру, наприклад стиролу. Мірою його може бути екстинція в полосі подвійного зв'язку $>C=C<$, яку визначали за допомогою інфрачервоної спектроскопії методом основних ліній у плівках товщиною 0,02 мм.

При опромінуванні концентрація мономеру не змінюється певний період t_s (рис. 1). Ймовірно, що в цей період енергія, що поглинається шаром РФМ, дезактивується інгібіторами і наявне таке співвідношення:

$$[M] = [M_0] \text{ для } t \leq t_s. \quad (1)$$

Після закінчення періоду t_s , тривалість якого залежить від властивостей РФМ та інтенсивності опромінування, починається полімеризація, що простежується в експериментальному зменшенні концентрації мономеру (рис. 1).

Застосовуючи принцип стаціонарності, можна визначити швидкість сумарної полімеризації в елементарному шарі РФМ за допомогою формули [4, 6]

$$-d[M]/dt = k_p [M] (\alpha I)^n \text{ для } t \geq t_s, \quad (2)$$

де k_p — константа швидкості; $[M]$ — концентрація мономеру; I — інтенсивність світла; α — коефіцієнт поглинання (екстенсії) фотоініціатора; n — експонента інтенсивності, що залежить від виду реакції обриву ланцюга [5].

Інтегрування рівняння (2) дає таке визначення відносної концентрації мономеру:

$$\ln[M]/[M_0] = k_p (\alpha I)^n t + C \text{ для } t \geq t_s, \quad (3)$$

що свідчить про ймовірність наближення концентрації мономеру при тривалому опромінуванні до нульового значення.

Експериментальні дані (рис. 1) показують, що останні значення $([M]/[M_0])^*$ перевищують нульове. Це пояснюється значним зменшенням рухливості радикалів та молекул мономерів у просторово-сітчастій структурі полімеру, яка утворюється внаслідок фотополімеризації [1] і свідчить про можливість розділення РФМ і фотоотвердженого матеріалу.

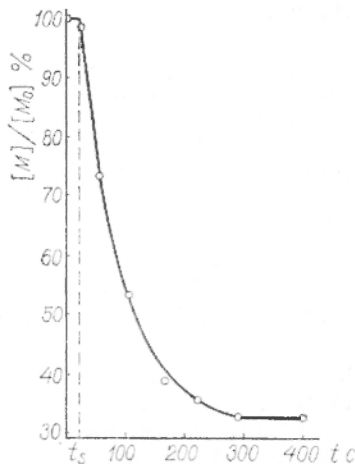


Рис. 1. Залежність концентрації мономеру в рідкому фотополімеризуючому матеріалі від тривалості опромінення.

Постійну інтегрування C в формулі (3), яка є енергією опромінювання в період t_s , можна визначити за умови, що відома концентрація мономеру $[M_o]$ для цього періоду

$$C = k_p (aI)^n t_s. \quad (4)$$

Опромінюваний РФМ можна зобразити у вигляді багатьох елементарних шарів, що знаходяться на різних глибинах h . Якщо на верхній шар діє інтенсивність опромінювання I_o , то I_h запишемо як

$$I_h = I_o \cdot 10^{-mh}, \quad (5)$$

де m — показник поглинання РФМ.

Подальші викладки ґрунтовані на припущенні, що опромінюваний РФМ отверджується до глибини, на якій концентрація мономеру падає до характерного для даного матеріалу значення $([M]/[M_o])^*$.

Для перевірки цього припущення визначали концентрацію стиролу методом ІЧ-спектроскопії у зразках, одержаних механічним роздрібленням та пресуванням у КВч матеріалу фотополімерних клинів з часом експонування 4...18 хв.

Виявлено, що відносні концентрації мономеру в цих шарах приблизно 1%, що зумовлено методикою одержання шарів та вимірів і підтверджує наші припущення.

Таким чином, якщо зіставити два фотополімерні шари однакового складу, поверхні яких опромінювали відповідно інтенсивностями I_o та I_{o1} при тривалості t і t_1 , то їх отвердження відбувається до елементарних шарів, що містяться на глибинах h і h_1 , причому в обох шарах концентрація стиролу знизилась до $([M]/[M_o])^*$.

Якщо на цій основі застосувати для обох шарів рівняння (3) з врахуванням рівності (5), то:

$$\ln ([M] / [M_o])^* = -k_p (aI_o \cdot 10^{-mh})^n t + C; \quad (6)$$

$$\ln ([M] / [M_o])^* = -k_p (aI_{o1} \cdot 10^{-mh_1})^n t + C. \quad (7)$$

На основі формул (6) і (7) одержимо таке співвідношення:

$$h = h_1 + \frac{\lg I_o - \lg I_{o1}}{m} + \frac{\lg t - \lg t_1}{mn}. \quad (8)$$

За допомогою формули (8) можна, беручи до уваги еталонне освітлення з параметрами I_{o1} і t_1 отверджуючого шару товщиною h_1 , визначити товщину шару h , що утвориться при опромінюванні РФМ світлом з інтенсивністю I_o протягом t .

Згідно з формулою (8), утворення товщини шару відбувається за такими закономірностями.

При постійній тривалості опромінення наявна лінійна залежність $h = f(\lg I_o)$.

Якщо параметр t змінюється, то одержуємо сім'ю прямих з градацією

$$\gamma_t = 1/m. \quad (9)$$

Маємо лінійну залежність $h=f(\lg t)$ при постійній інтенсивності опромінення. Змінюючи I_0 , одержуємо сім'ю прямих з градацією

$$\gamma_t = 1/nm. \quad (10)$$

Відмінність між градаціями сімей характеристик, побудованих відносно осі часу й осі інтенсивності, свідчить про недотримання закону взаємозамінювання. Необхідне для врахування цього відхилення значення показника Шварцшльда становить $p=1/n$, або

$$p = \gamma_t / \gamma_I. \quad (11)$$

Для закономірностей, описаних формулою (8), маємо деякі обмеження, що зумовлює відхилення від лінійності.

Енергія опромінювання, що поглинається в період інгібування (постійна C в формулах (6) і (7)), вважається незалежною від положення, що займає елементарний шар у товщі загального шару, але шари біля поверхні виключаються [7].

Показники n і p можуть залежати від інтенсивності [3, 5].

У процесі опромінення показник поглинання РФМ m може змінюватися.

Відповідність формули (8) експериментальним даним перевірена на РФМ з поліефірної смоли GK (завод «Chemische Werke Bupa», ГДР) і фотоініціатора B-1 (завод «Spezial Chemie», ГДР).

Ультрафіолетове опромінення відповідало області максимальної спектральної чутливості РФМ (365 нм), а проявником був водний розчин поверхнево-активної речовини.

Залежність товщини шару від тривалості опромінення при різних інтенсивностях (рис. 2) і навпаки (рис. 3) використані для розрахунку за методом із праці [3] та побудови кривих відхилення від закону взаємозамінювання.

Останні характеризуються ділянками з $p < 1$ та $p > 1$, для яких і були визначені на основі даних рис. 2,3 потрібні градації γ_I і γ_t .

Середні значення γ_I и γ_t

Діапазон інтенсивності I , мкВт-см ⁻²	m	n	γ_I	γ_t	p
≤ 493	0,29	0,42	3,40	2,40	0,70
≥ 493	0,55	0,40	1,83	2,50	1,36

Виходячи з умов еталонного освітлення ($I_{01}=493$ мкВт-см⁻², $t_1=480$ с, $h_1=2,55$ мм) і наведених у таблиці параметрів, проведена перевірка збігання товщин h , обчислених за формулою (8) і знайдених експериментально (рис. 2, 3).

Виявлено середнє абсолютне відхилення, яке дорівнює 0,04 мм, та максимальне абсолютне відхилення, яке дорівнює 0,10 мм, що становить відносно відхилення не більше 0,03%.

Таким чином, знайдено та експериментально перевірено просте співвідношення між товщиною h шару фотозатвердженого при дії світла інтенсивністю I протягом часу t .

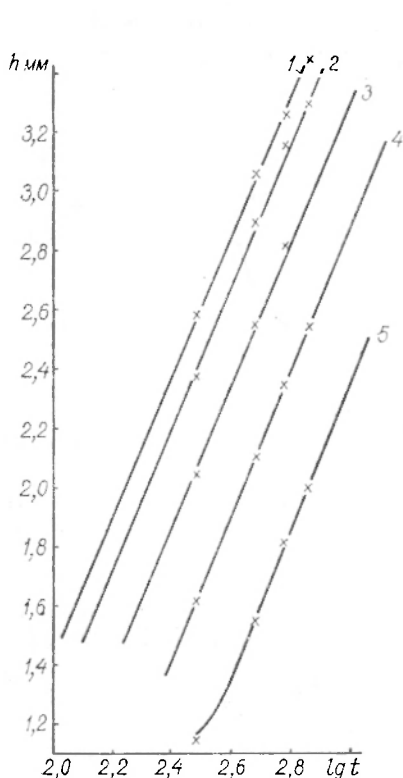


Рис. 2. Залежність товщини фотоотвердженного шару від тривалості опромінення t с при різних значеннях інтенсивності I (мкВт—см $^{-2}$):

1 — 928; 2 — 673; 3 — 493; 4 — 358;
5 — 251.

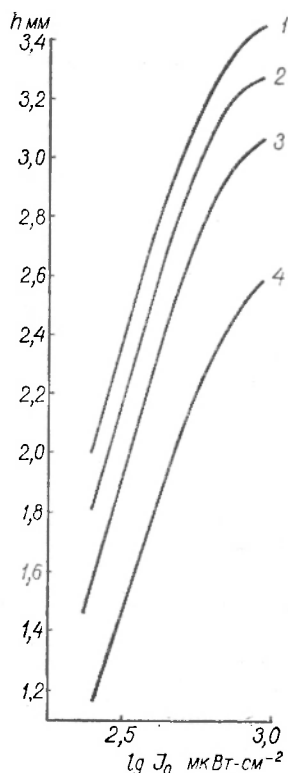


Рис. 3. Залежність товщини фотоотвердженного шару від інтенсивності опромінення I при різних значеннях тривалості t с:

1 — 720; 2 — 600; 3 — 480; 4 — 300.

Список літератури: 1. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. — М.: Наука, 1967. 2. Лазаренко Э. Т., Розум О. Ф., Забуйский А. И. Фотополимерные печатные формы. — Киев: Техника, 1978. 3. Сысюк В. Г., Лазаренко Э. Т., Кеніг В. Явление невзаимозаменяемости при облучении жидких фотополимеризующихся материалов. — Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии, 1977, т. 22, № 6. 4. Шур В. С., Бродский М., Брикер Е. Об оптимальных условиях изготовления фотополимерных форм. — Полиграфия, 1975, № 9. 5. Calvert I. G., Pitts J. N. Photochemistry. — New York: J. Wiley. 6. Oster G., Gang N. L. Fotopolymerisation of Vinyl Monomers. — Chemical Rev., v. 68, 1968, № 2, p. 125—151. 7. Tiscenko A. R., Lasarenko E. T., König W., Trauzeddel R. Untersuchung der Aushärtung fotopolymerisierenden Systeme. — Papier und Druck, 1976, № 7.

V. KONIG, R. TRAUTSEDEL, E. T. LAZARENKO, Z. G. TOKARCHIK

**THE FORMATION OF THE UNSOLVABLE LAYER
FROM THE LIQUID PHOTOPOLYMERIZING MATERIALS**

S u m m a r y

The article examines the process of unsolvable layer formation from the liquid photopolymerizing materials (LPM—ЖФМ).

The authors determined the mathematical dependence between the width of the layer h , intensity of J-radiation and duration of radiation LPM with due regard of Shwartsschild constant.

Стаття надійшла в редколегію 15. 01. 1979 р.
