

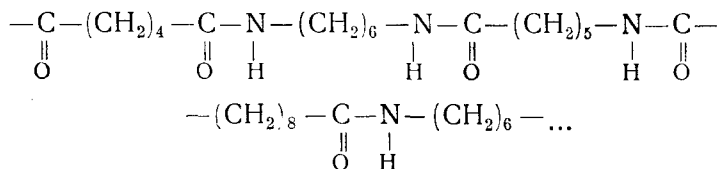
ПРО МОЖЛИВІСТЬ ЗАСТОСУВАННЯ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОПОЛІМЕРНИХ ШАРІВ

Інфрачервона спектроскопія має велике практичне значення у хімічному аналізі. Інфрачервоні спектри можна використовувати для визначення у полімерах функціональних груп і атомів. Останні мають у спектрі характеристичні смуги вбирання, які обумовлені коливаннями атомів у молекулах при вбиранні енергії інфрачервоних хвиль, що проходять через зразок, який підлягає дослідженню. Інфрачервона спектроскопія дозволяє визначити тип полімеру, розчинники, пластифікатори, різні домішки. За допомогою інфрачервоних спектрів аналізують суміші полімерів, визначаючи якісні та кількісні співвідношення різних компонентів [1—3].

Виходячи з літературних даних, ІЧ-спектроскопічні дослідження фотополімерних композицій, що використовуються для виготовлення друкарських форм, не проводилися.

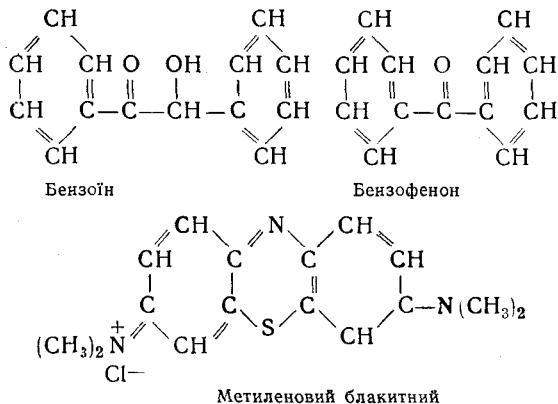
Разом з тим, такі дослідження являють безсумнівний інтерес як з точки зору можливості контролю за співвідношенням компонентів системи при фотополімеризації, так і для з'ясування механізму процесів, що проходять при цьому.

За допомогою ІЧ-спектроскопії нами була досліджена система, що складається з поліамідної смоли, акрилових мономерів, фотосенсибілізаторів та інгібітора [4, 5]. Поліамідна смола загальної формули



була змішана з акриловою кислотою, диметакриловим ефіром етиленгліколю, гідрохіноном, бензоїном, бензофеноном та барвником метиловим блакитним. Співвідношення цих компонентів було таке ж саме, як в [6].





Як відомо, інфрачервоні спектри твердих полімерів можна знімати з розчинів з роздрібленого полімеру, що запресований з бромистим калієм, а також з плівок [3].

При зніманні спектрів полімерів у розчині часто буває важко підібрати такий розчинник, який відповідав би щонайменш двом умовам: розчиняв полімер та не вбирав у зоні вбирання самого полімеру. Останню умову можна виключити, якщо використовувати компенсаційний метод знімання спектра. Однак при роботі з розчинами полімерів спектрограма не дає інформації про міжмолекулярні взаємодії, наприклад про водневі зв'язки, і не враховується вплив кристалічності полімеру.

Виходячи з цього, ми вирішили знімати спектри полімерів у вигляді плівок. Зразки для досліджень можна було готувати шляхом одержання тонких зрізів або відлитих плівок. Одержати тонкі зрізи полімеру рівномірної товщини нам не вдалося. Тому ми знімали ІЧ-спектри відлитих плівок, які виготовлялися за розробленою нами методикою.

Розчин фотополімерної композиції розчиняли етиловим спиртом до в'язкості 13 *xv* по ВЗ-4 і наносили за допомогою аерографа на хромований полірований циліндр, що обертається.

Одне проходження аерографа по мікрометричному гвинті при тиску в 1 *атм* забезпечував товщину шару 5 μ . Багаторазове повторення цієї операції дозволяло одержувати плівки необхідної заданої товщини.

Плівки різних товщин досліджувалися на спектрофотометрі UR-10. Було виявлено, що оптимальна товщина плівки 20 μ . При цій товщині найбільш інтенсивні смуги вбирання повністю вміщуються на спектрограмі і водночас добре видно смуги меншої інтенсивності. Спектр був проаналізований за допомогою посібників [1, 2]. Таким чином були віднесені смуги вбирання до певних груп і хімічних зв'язків.

Смуги вбирання при частоті 3290 cm^{-1} та 3075 cm^{-1} можуть бути віднесені валентним коливанням зв'язку N—H; у першому випадку вільному зв'язку N—H, а в другому — N—H, що бере участь у водневому зв'язку.

Смуги вбирання 1600 cm^{-1} і 1490 cm^{-1} відповідають деформаційним коливанням зв'язку N—H амідної групи (I і II амідні смуги). Смуга з максимумом 1620—1650 cm^{-1} відповідає валентним коливанням зв'язку C=O амідної групи в поліаміді. У цій же області має бути вбирання групи C=O акрилової кислоти і диметакрилового ефіру стилєнгліколю. Пік 1700 cm^{-1} належить коливанням неспряженої групи C=O, наприклад, у кетонах, альдегідах, карбонових кислотах.

Ненасичений подвійний зв'язок —C=C— в ІЧ-спектрах проявляється у зоні 1650 cm^{-1} (валентні коливання) і в зоні 700—1000 cm^{-1} (деформаційні коливання). Область 1650 cm^{-1} не можна було використати через те, що в ній сильно вбирає амідна група. Тому для визначення сполук, що мають подвійні зв'язки, була вибрана область 700—1000 cm^{-1} .

З'ясування на основі змін в ІЧ-спектрах, які процеси мають місце при фотополімерізації вибраної нами системи, становить певний інтерес.

Для цього підготовлені зразки опромінювалися ультрафіолетовим світлом. Причому для того, щоб умови опромінювання не відрізнялися від загальних, при яких виготовляються друкарські форми, ми брали декілька плівок, так щоб їх загальна товщина була такою ж, як товщина полімерного шару для друкарських форм. Потім із середини опромінюваного блока відбиралася плівка для знімання ІЧ-спектра.

При порівнянні ІЧ-спектрів неекспонованих та експонованих зразків композицій нами було відмічено, що характеристичні смуги вбирання амідної групи (3290, 3075, 1600, 1490 cm^{-1}) не міняють свого положення та інтенсивності.

У спектрах експонованих зразків збереглися смуги вбирання зв'язку N—H як в області 3000—3300 cm^{-1} , так і в зоні 1500—1650 cm^{-1} . Інтенсивність їх також не змінилася. Цей факт свідчить про те, що у переважній більшості амідні групи не брали участі у реакції, викликаній опроміненням. Якби деякі атоми групи приєднувалися до атома азоту за зв'язком N—H, то ці смуги у спектрі зникли би або зменшилися б їх інтенсивність. Спектр плівки, опромінюваної протягом 28 хв, вказує на сильне зниження вмісту подвійних зв'язків, що видно по зменшенню характеристичних смуг вбирання подвійного зв'язку при 1000, 960, 900, 820 cm^{-1} .

Ці дані вказують на те, що при опроміненні ультрафіолетовим світлом композиції, що складається з поліамідного полімеру та акрилатних мономерів, відбувається реакція за участю акрилатних мономерів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Л. Бела ми. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИЛ., М., 1963.
2. К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. «Мир», М., 1965.
3. Р. Збинден. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. «Мир», М., 1966.
4. В. А. Дудяк, Б. В. Коваленко, Э. Т. Лазаренко, Л. С. Маруняк. Гибкие фотополімерные печатные формы. «Полиграфическое производство», № 6, 1966.
5. В. И. Глембоцкий. Фотополімерные печатные формы глубокой и флексографской печати. Тезисы докладов второй Всесоюзной научно-технической конференции по вопросам специальных видов печати, КФ ВНИИПП, Киев, 1967.
6. В. И. Глембоцкий, Г. С. Шаповал, О. С. Шевчук, Л. М. Иващенко. Методика кількісного визначення компонентів фотополімерного шару. «Поліграфія і видавнича справа», вип. 5, Львів, 1969.

V. I. GLEMBOTSKY, V. P. SHERSTYUK

ABOUT POSSIBILITY OF APPLICATION OF IR-SPECTROPHOTOMETRY FOR INVESTIGATION OF PHOTOPOLYMERIZABLE LAYERS

Summary

IR-spectrophotometry have been used for investigation of photopolymerizable layer. IR-spectrophotometry technique have been shown suitable for observation of chemical changes during photopolymerisation. Some suggestions about mechanism of the process have been made.
