

ДОСЛІДЖЕННЯ СВІТЛОЧУТЛИВИХ ШАРІВ НА ОСНОВІ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІАМІДІВ МЕТОДОМ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ

Фізико-хімічні та фізико-механічні властивості світлочутливих шарів, здатних до фотополімеризації та композиції на їх основі (ФПК), насамперед визначаються структурними змінами, які відбуваються в шарах під дією актинічного світла. Ці зміни характеризуються утворенням нерозчинного просторовозширеного полімеру з новими властивостями [5].

На питання про те, що відбувається в світлочутливому шарі при його експонуванні, певною мірою дає відповідь один з найбільш потужних методів вивчення будови макромолекулярних сполук — ІЧ-спектроскопія [1—4].

ІЧ-спектр поглинання значно залежить від характеру міжмолекулярних взаємодій, які відбуваються під дією світла, тому за його допомогою можна прослідкувати за змінами реакційноздатних груп і зв'язків, що надають високополімерній системі нових властивостей.

У цій роботі наводяться результати досліджень структурних змін, які відбуваються в світлочутливих шарах на основі водорозчинних сополіамідів з використанням у ролі зшиваючого агента твердого ненасиченого мономеру — NN' -метиленбісакриламиду залежно від кількісного складу світлочутливого шару та тривалості експонування.

Для досліджень виготовлялись тверді шари у вигляді плівок товщиною 20—50 μ з концентрацією NN' -метиленбісакриламиду 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15% (до ваги твердого полімеру) при постійній концентрації фотоініціатора 1,5%. Зразки опромінювались ультрафіолетовою радіацією протягом 14, 28, 42, 56, 70, 84 і 90 хв. Як джерело опромінення використовувались ртутно-кварцеві лампи типу ПРК-7. Потужність опромінення становила 3 квт.

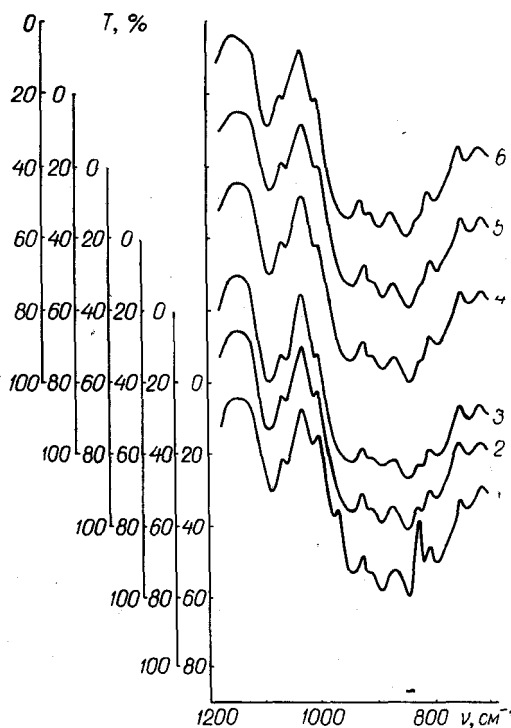
ІЧ-спектри поглинання реєструвались за допомогою стандартного спектрофотометра ИКС-14А в області 400—2000 см^{-1} .

Аналіз результатів досліджень, зображених на рис. 1—6, дозволяє зробити деякі висновки про характер процесів, які відбуваються в ФПК під дією світла.

В області 400—700 та 1200—2000 см^{-1} суттєво не міняється характер спектра як при зміні часу експонування (концентрація мономеру в фотополімерній плівці постійна), так і при зміні концентрації NN' -метиленбісакриламиду (час експонування — постійний).

Найбільш характерні зміни спостерігаються в області 700—1100 см^{-1} . Дуже змінюється інтенсивність (рис. 1—3) смуги 830 см^{-1} . Дехто [3] пов'язує цю смугу поглинання з кристалічним станом речовини. Дійсно, для неекспонованих зразків (рис. 4) інтенсивність смуги 830 см^{-1} зростає зі збільшенням концентрації NN' -метиленбісакриламиду, що відповідає збільшенню процентної кількості в складі фотополімерного шару кристалічних утворень. З тієї ж причини помітно зростає відносна інтенсивність смуги 1009 см^{-1} порівняно зі смугою 1072 см^{-1} .

Смуга поглинання з частотою 1009 см^{-1} [1—2] відповідає коли-



ванням $-\text{CH}=\text{CH}_2$ груп, смуга поглинання 1072 см^{-1} відповідає коливанням карбоксильної групи [1, 4].

Слід також відзначити зміну відносної інтенсивності смуг поглинання 724 і 760 см^{-1} залежно від часу експонування і концентрації NN' -метилєнбісакриламід.

При постійній експозиції зі збільшенням у складі фотополімерного шару концентрації NN' -метилєнбісакриламід спостерігаються ті ж закономірності (рис. 5—6) в зміні відносних інтенсивностей смуг поглинання, характерних для

Рис. 1. ІЧ-спектри поглинання ФПК з 15% NN' -метилєнбісакриламід:

1 — неекспонованих зразків; 2—6 — зразків, експонованих протягом 14, 28, 42, 70, 98 хв.

вінільної групи, що й для неекспонованих зразків.

З рис. 1—3 видно, що зі збільшенням часу експонування різко зменшується інтенсивність смуги 830 см^{-1} , спадає відносна інтенсивність смуги 1009 см^{-1} порівняно зі смугою 1072 см^{-1} і повністю зникає смуга поглинання з частотою 974 см^{-1} . Це відбувається за рахунок зменшення кристалічних утворень внаслідок розриву подвійних зв'язків, і пояснюється наявністю в шарі просторово-сітчастих структур та збільшенням кількості поперечних зв'язків. Названі зміни віднос-

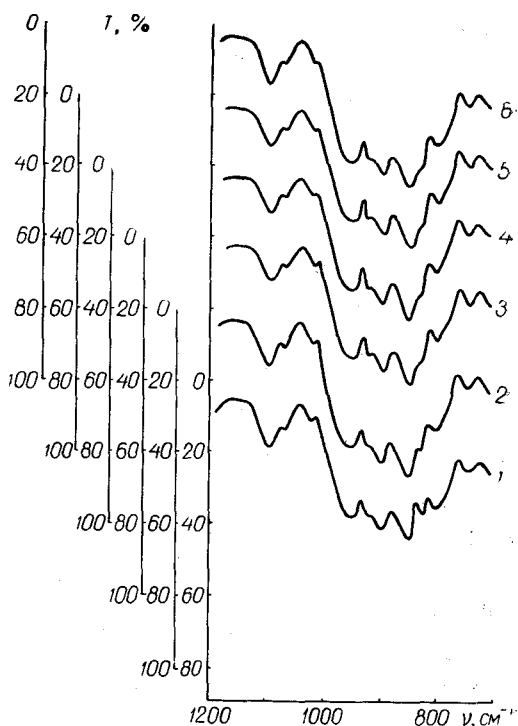


Рис. 2. ІЧ-спектри поглинання ФПК з 10% NN' -метилєнбісакриламід. (Позначення ті ж, що на рис. 1.)

них інтенсивностей смуг поглинання 830 , 1009 , 974 см^{-1} підтверджують процес фотополімеризації. Причому (рис. 1—3) найбільш інтенсивно процес фотохімічних перетворень у фотополімерному шарі відбувається в початковий період експонування, що пояснюється наявністю великої концентрації активних вільних радикалів, а також достатньою рухли-

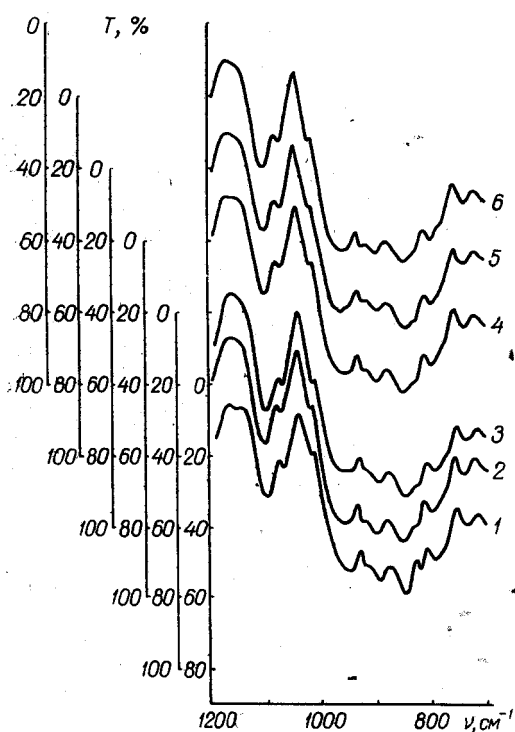


Рис. 3. ІЧ-спектри поглинання ФПК з 7,5% NN'-метилєнбісакриламїду. (Позначення ті ж, що на рис. 1.)

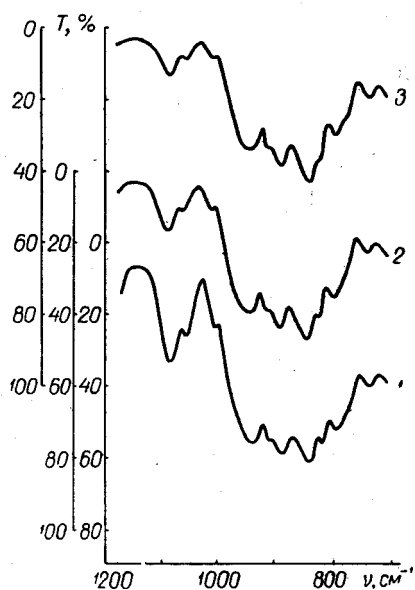


Рис. 4. ІЧ-спектри неекспонованих зразків: 1, 2, 3 — з 15, 10, 5% NN'-метилєнбісакриламїду.

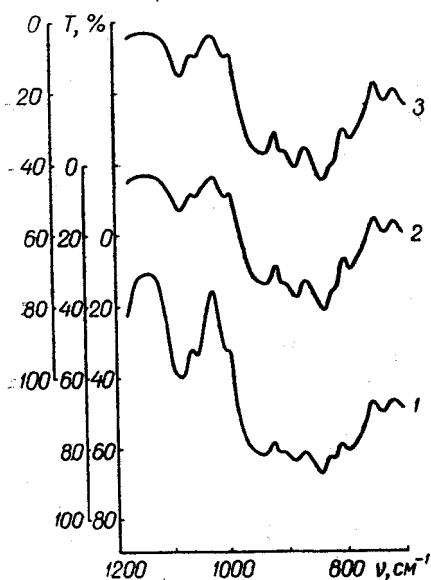


Рис. 5. ІЧ-спектри зразків, експонованих протягом 14 хв. (Позначення ті ж, що на рис. 4.)



Рис. 6. ІЧ-спектри зразків, експонованих протягом 28 хв. (Позначення ті ж, що на рис. 4.)

вістю реакційноздатних груп молекул. Нами виявлено, що достатньо повний ступінь фотохімічних перетворень, які зумовлюють утворення просторово зшитих полімерних структур, досягається при концентрації *NN'*-метилєнбісакриламід у складі композиції 12,5% (по відношенню до твердого полімеру) і тривалості часу експонування до 28 хв. Цим підтверджується правильність результатів, проведених раніше одним із авторів досліджень [5].

Отже, вивчення ІЧ-спектрів поглинання світлочутливих шарів на основі водорозчинних сополіамідів показало доцільність застосування методу ІЧ-спектроскопії для вивчення фотохімічних перетворень у здатних до фотополімеризації шарах.

Метод дав можливість виявити, що найбільш характерні зміни в спектрах поглинання водорозчинних сополіамідів при опроміненні відбуваються в спектральній області 700—1100 cm^{-1} .

ЛІТЕРАТУРА

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ., 1963.
2. Збиден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М., «Мир», 1963.
3. Егоров Ю. П. [и др.] Структура и инфракрасные спектры некоторых полиамидоуретанов.—Сб. «Спектроскопия полимеров». Киев, «Наукова думка», 1968.
4. Комарова Л. И. [и др.] Исследование инфракрасных спектров поглощения полимеров на основе бисфенолов и формальдегида в процессе их отверждения и термодеструкции. ЖПС, VII, № 4, 1967.
5. Кравчук В. А. Создание и исследование фотополимеризующихся слоев на основе водорастворимых сополиамидов для изготовления ФПФ. Автореферат канд. дисс. М., 1971.
6. Никитин В. Н., Волчек Б. З. Изучение полимеров методом инфракрасной спектроскопии. «Заводская лаборатория», т. XXVIII, № 1, 1962.
7. Pinder A. R., B. Sc., Ph. D., D. Phil. Chemistry and Industry, August 5, 1961, 1180—1192.

V. A. KRAVCHUK, Z. P. SHIBISTAYA

THE STUDY OF SENSITIZED LAYERS BASED ON WATER-SOLUBLE COPOLYAMIDES BY THE METHOD OF IK-SPECTROSCOPY

Summary

The infrared absorption spectra of photopolymerizable layers based on water-soluble copolyamides in the range of 400—2000 cm^{-1} with various concentration of *NN'*-methylene-bisacrylamide and various exposure time have been obtained and studied.

The most characteristic changes in the absorption spectra are found to take place in the 700—1100 cm^{-1} range.
