

УДК 544.525.7

ТЕРМОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СВІТЛОЧУТЛИВОСТІ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЙНОЗДАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

В. В. Шибанов, І. Й. Маршалок

Українська академія друкарства,
вул. Підголоско, 19, Львів, 79020, Україна

Наведено результати вивчення кінетики фотоініційованої радикальної полімеризації твердих фотополімеризаційноздатних матеріалів (ТФПМ) термометричним і гравіметричним (гель-фракція) методами. Експерименти виконано в квазіізотермічному калориметрі, що дозволяє інтерпретувати показники термометричних досліджень як кінетичні. Встановлено, що процес фотоініційованої радикальної полімеризації ТФПМ відбувається як двостадійний. На першій стадії, яка триває від початку процесу до приблизно 30% перетворення, наявна швидка полімеризація композиції з максимальним тепловиділенням, друга стадія — це повільний процес завершення полімеризації. На кінетичних кривих можна позначити екстремальні точки, котрі дозволяють кількісно визначити світлочутливість ФПМ. Порівняння даних відомого гравіметричного методу визначення світлочутливості і запропонованого термометричного свідчать про добру кореляцію між ними (коефіцієнт кореляції 0,992–0,997), що доводить коректність використання рекомендованої методики.

Запропонована методика може бути застосована для дослідження кінетики процесів фотоініційованої радикальної полімеризації твердих та рідких ФПМ. Використання її скорочує тривалість визначення світлочутливості ФПМ у десятки разів.

Ключові слова: світлочутливість фотополімеризаційноздатних матеріалів, термометрія, квазіізотермічний калориметр, УФ-випромінювання, кінетика.

Постановка проблеми. Фотополімеризаційноздатні матеріали (ФПМ) уже багато років є нероздільною вкрай важливою складовою поліграфічних матеріалів. За агрегатним станом розрізняють тверді (ТФПМ) та рідкі (РФПМ) матеріали, які мають ряд спільних ознак і суттєвих відмінностей. Дуже важливою характеристикою цих матеріалів є світлочутливість, яку визначають як зміну певних фізико-хімічних характеристик матеріалів при поглинанні ними оптичного випромінювання, зокрема УФ-діапазону. При цьому чим менше квантів світла потрібно для створення певного рівня змін, тим більша світлочутливість матеріалу. Наприклад, для галогенсрібних матеріалів світлочутливість визначають за характеристичною кривою [1] як зміну оптичної щільності матеріалу від величини експозиції. Для копіювальних шарів різної природи існує аналогічна методика визначення світлочутливості, але вона відрізняється тим, що замість оптичної щільності контролюють товщину експонованого шару (метод «оптичного клина») [2, 3], а за методикою [4] встановлюють кількість просторовозшищеного полімеру (тобто вихід гель-фракції або ступінь зшивки) від величини експозиції. Відомі також методики знаходження швидкості радикальної фотополімеризації за величиною питомого електричного опору матеріалу [5, 6]. Незважаючи на розповсюдженість, вищезазначені методики мають певні недоліки. Наприклад, дуже важко уберегти копіювальний шар мінімальної товщини від механічного

руйнування в процесі його виявлення. За іншою методикою точність визначення гель-фракції складає 2–5%, а сам процес аналізу триває близько 24 годин. З огляду на це стає актуальною розробка добре відтворювальної, швидкої і водночас інструментально простої методики визначення світлочутливості ФПМ.

Мета статті. Висвітлення особливостей застосування калориметричного методу для визначення світлочутливості ФПМ шляхом оцінювання швидкості їх радикальної фотоініційованої полімеризації за величиною тепловиділення в системі.

Виклад основного матеріалу дослідження. Калориметрія вже давно й успішно використовується для дослідження перебігу хімічних процесів завдяки тому, що під час більшості хімічних реакцій маємо виділення тепла (екзотермічні реакції) або його поглинання (ендотермічні реакції) [7]. Радикальна полімеризація індивідуальних акрилових мономерів та їх сумішей супроводжується виділенням тепла (близько 50–90 кДж/моль) [8], що приблизно складає різницю між енергією подвійного вуглецевого зв'язку і сумою енергій двох поодиночних зв'язків у полімері. Для кінетичного дослідження полімеризації запропоновано використовувати квазіізотермічну калориметричну методику, за якої припустима наявність незначної температурної різниці в середині калориметричної системи [9]. Одна з можливих конструкцій ізотермічного калориметра для вивчення полімеризації за принципом «теплого моста» описана в роботі [10]. Кінетичні дослідження виконують у двох однакових комірках, одна з яких заповнюється інертною речовиною і є компенсатором теплової дії УФ-випромінювання.

Ми досліджували фотоініційовану радикальну полімеризацію ФПМ у квазіізотермічному калориметрі, який заповнювали дистильованою водою за температури 20°C. Важливим є вибір таких умов проведення полімеризації, щоб зростання температури реакційного середовища не перевищувало 1–2°C, тому що в такому разі фактично виявлені термометричні криві відповідають кінетичним кривим [11]; за одержаними кінетичними результатами розраховували показник світлочутливості. Загальний вигляд пристрою для проведення експериментів зображено на рис. 1. Зразки твердих композицій опромінювали люмінесцентними або ртутними лампами ЛУФ-40, Philips TLD 18W/08, ДРТ-400, котрі розташовували на різних відстанях. Інтенсивність УФ-випромінювання на поверхні зразків визначали приладом ДАУ-81 за допомогою комплексу детекторів, відповідних до спектрального діапазону лампи. Спектральні характеристики використаних джерел випромінювання наведено на рис. 2. Температуру досліджуваних зразків контролювали мідь-константановою термопарою товщиною 0,1 мм, увімкненою за диференціальною схемою. Термо е.р.с. (мілівольт) термопарі визначали універсальним мілівольтметром В 7-21. Гель-фракцію (G) зразків після їх експонування виявляли в апараті Сокслета після 24-годинного екстрагування і наступного висушування до постійної ваги. Ступінь зшивання (γ) встановлювали за формулою $\gamma = (S + \sqrt{S})^{-1}$, де S — золь-фракція [12].

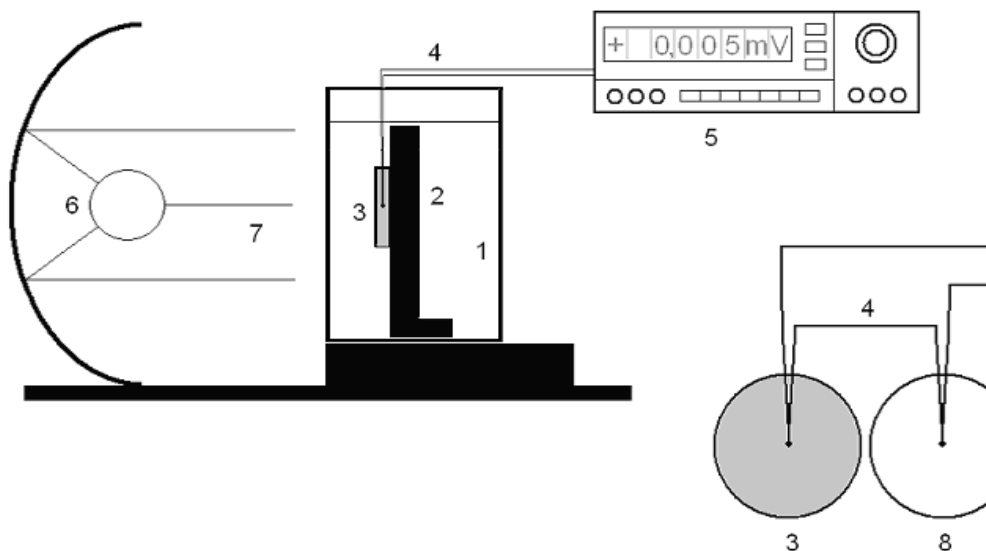


Рис. 1. Схема експериментального пристрою для дослідження:
 1 — квазіізотермічний калориметр, заповнений дистильованою водою; 2 — металевий радіатор; 3 — досліджуваний зразок; 4 — диференційна термопара; 5 — вольтметр В 7-21; 6 — УФ-лампа; 7 — потік опромінення; 8 — компенсатор теплової дії УФ-випромінювання

Для всіх досліджуваних матеріалів спостерігали два періоди зміни температури під час їх опромінення УФ-світлом: швидке зростання температури на початку процесу і порівняно повільне її падіння на другій стадії. Типові залежності термоЕРС та швидкості її зміни від часу опромінення окреслено на рис. 2 і 3 відповідно. На рис. 2 показана також залежність виходу гель-фракції досліджуваного зразка від часу його опромінення. На цих рисунках доцільно виділити характерні точки, які буде зручно використати для порівняння процесів, що відбуваються в різних матеріалах. Точка 1 указує на час досягнення і величину максимального значення термоЕРС, яка є пропорційною тепловиділенню в реакційній зоні, тобто глибині полімеризації, точка 2 — на час досягнення і значення максимальної швидкості зміни термоЕРС. Точка 3 — це значення гель-фракції зразків за 100 с їх опромінення (початковий період). Точка 4 — значення гель-фракції за 600 с опромінення (кінцевий період).

Диференціювання кінетичної кривої термоЕРС дає можливість визначити екстремальне значення швидкості зростання температури в реакційному об'ємі, що характеризує найбільшу швидкість полімеризації та час її досягнення. Приклад відповідної залежності наведено на рис. 3. Кінетичні залежності термоЕРС для інших типів фотополімеризаційноздатних матеріалів показано на рис. 4 і 5. У таблиці узагальнено результати експериментів за вищевказаними точками.

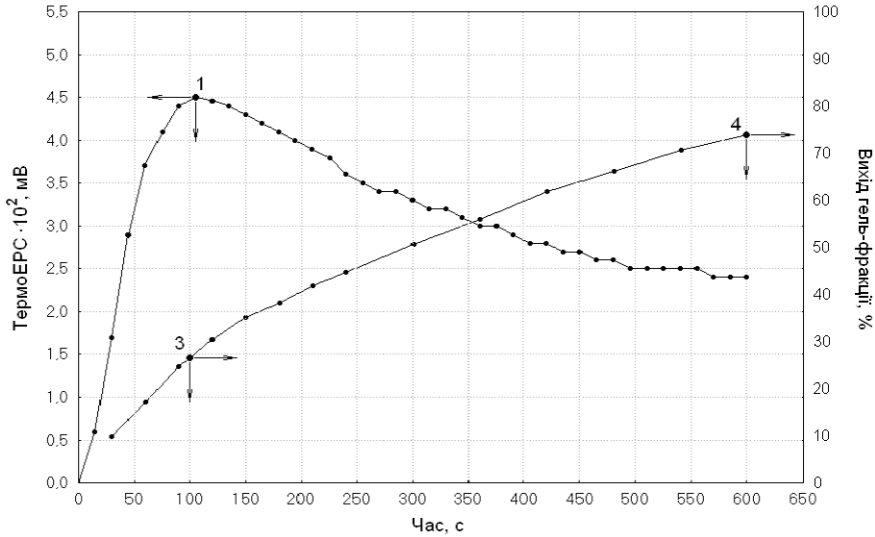


Рис. 2. Кінетична крива термоЕРС зразка Nyloflex АСТ (2,54) — до неї належить точка 1, та залежність виходу гель-фракції від часу (на ній знаходяться точки 3 та 4)

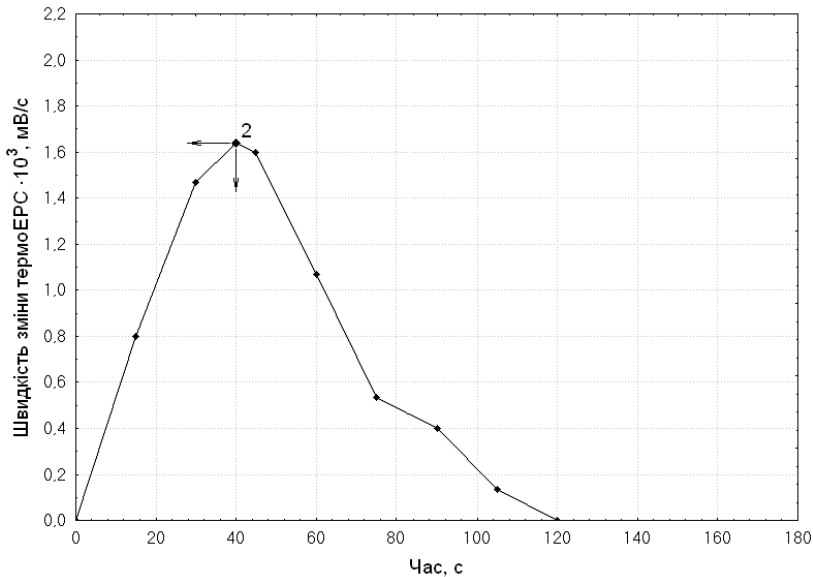


Рис. 3. Кінетична крива швидкості зміни термоЕРС для Nyloflex АСТ (2,54) та розташування на ній точки 2

Наведені на рисунках і в таблиці дані свідчать про типовий характер перетворень усіх досліджуваних ФПМ, а саме — швидке зростання температури на початку процесу (перша стадія) і поступове її зниження після досягнення максимального тепловиділення (друга стадія). При цьому в рамках двостадійного процесу можна розрізнити дві групи матеріалів залежно від їх товщини: 1–3 і 3–6 мм.

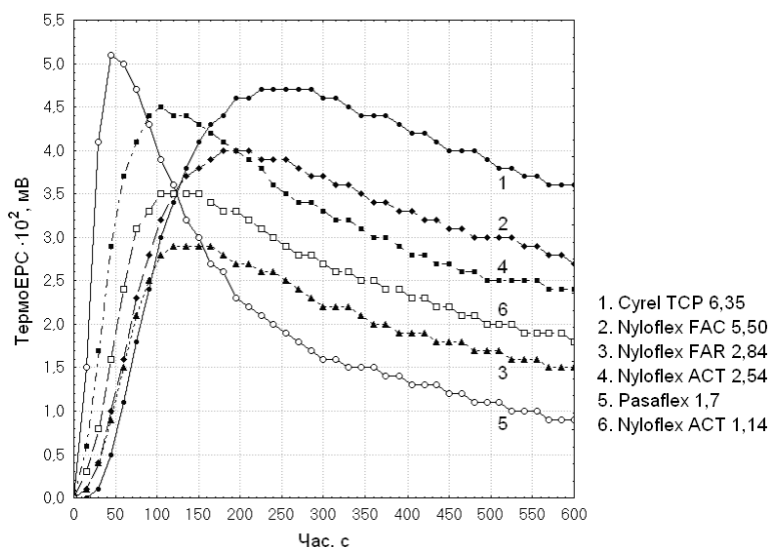


Рис. 4. Кінетичні криві тепловиділення під час фотоініційованої полімеризації різних типів фотополімеризаційноздатних матеріалів

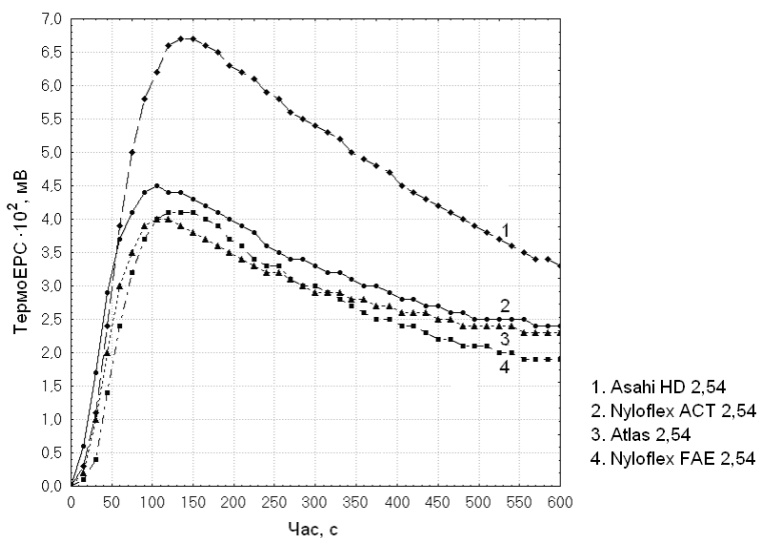


Рис. 5. Кінетичні криві тепловиділення під час фотоініційованої полімеризації різних типів фотополімеризаційноздатних матеріалів однакової товщини

Різниця між цими групами матеріалів проявляється в швидкості досягнення максимуму тепловиділення і ступеня зшивання на першому та другому етапах. Для пластин товщиною до 3 мм максимуми термоЕРС знаходяться в інтервалі 45–140 с, а для товстих (до 6 мм) вони зміщуються в область 190–300 с, що свідчить про меншу швидкість розвитку процесу в другому випадку. Ступінь зшивання за 600 с (точка 4) всіх пластин з великою товщиною помітно менший, ніж у тонких (до 3 мм) пластин.

Таблиця

**Параметри фотоініційованої полімеризації та просторової зшивки
фотополімеризаційноздатних матеріалів різних типів**

Фірма виробник, країна	Марка пластин, (товщина, мм)	ТермоЕРС (точка 1, рис. 2)		Швидкість зміни термоЕРС (точка 2, рис. 3)		Вихід гель- фракції (G), %, за час опромінення		Ступінь зшивки (γ)	
		Координати		Координати		100 с (точка 3)	600 с (точка 4)	точка 3	точка 4
		на осі X час (с)	на осі Y величина 10^2 (мВ)	на осі X час (с)	на осі Y величина 10^2 (мВ/с)				
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
Flint Group Flexo-graphic Products Німеччина	Nyloflex ACT (1,14)	45	5,1	30	3,47	47	69	0,79	1,13
	Nyloflex ACT (2,54)	105	4,5	40	1,64	27	74	0,62	1,33
	Nyloflex FAR (2, 84)	135	2,9	70	0,84	53	99	0,87	7,92
	Nyloflex FAE (2,54)	130	4,1	50	1,45	32	76	0,67	1,36
	Nyloflex FCC (5,50)	190	3,9	75	0,93	16	59	0,57	0,96
	Nyloflex FAC (5,50)	200	4,0	60	1,02	16	53	0,57	0,87
Du Pont de Nemours Німеччина	Cyrel DPC (2,84)	120	3,7	45	1,20	50	91	0,83	2,63
	Cyrel TDR (6,35)	290	2,5	105	0,57	10	45	0,54	0,77
Du Pont de Nemours Німеччина	Cyrel TCP (6,35)	245	4,7	75	0,93	11	47	0,54	0,87
Asahi Photoproducts Європа	Asahi HD (2,54)	140	6,7	50	2,08	42	89	0,75	2,24
	Asahi SQ (5,0)	320	2,7	90	0,53	11	47	0,54	0,80
Mac Dermid Printing Solutions США	Atlas (2,54)	110	4,0	50	1,43	35	86	0,69	1,96
	Epic (1,7)	120	1,9	45	0,63	59	99	0,95	10,24
	FlexCor (6,35)	255	4,3	90	0,90	22	57	0,60	0,92
Oу Pasanen Фінляндія	PasaFlex (1.7)	140	3,5	50	1,11	29	89	0,64	2,29

Важливо відзначити, що між швидкістю утворення гель-фракції (%/с) і швидкістю тепловиділення (мВ/с) існує кореляційна залежність з коефіцієнтами кореляції $R = 0,990 \pm 0,997$ (рис. 6), що підтверджує доцільність використання термометричної методики для визначення світлочутливості ФПМ.

Висновки. Можна припускати, що на першому етапі відбувається швидка фотоініційована радикальна полімеризація мономерів. Ступінь зшивання при цьому відносно невеликий, але помітно менший для пластин товщиною 3–6 мм, що може бути викликане сильним фільтровим ефектом стосовно товстих пластин. Гель-фракція ж тонких пластин на цьому етапі досягає 50–60% за час, який дорівнює лише одній п'ятій частині загального часу опромінення. На другому етапі відбувається сильне зшивання тонких (до 3 мм) пластин й утворення тримірного каркасу товстих матеріалів.

Таким чином, можна стверджувати, що за інтенсивності УФ-опромінення 40 Вт/м^2 фотополімеризаційноздатні пластини більшості типів товщиною до 3 мм за 600 с встигають в основному сформувати тримірностійкий каркас, стійкий при вимиванні. Для пластин товщиною до 6 мм час формування (зшивання) просторового каркасу повинен бути приблизно вдвічі більшим за цієї ж інтенсивності світла.

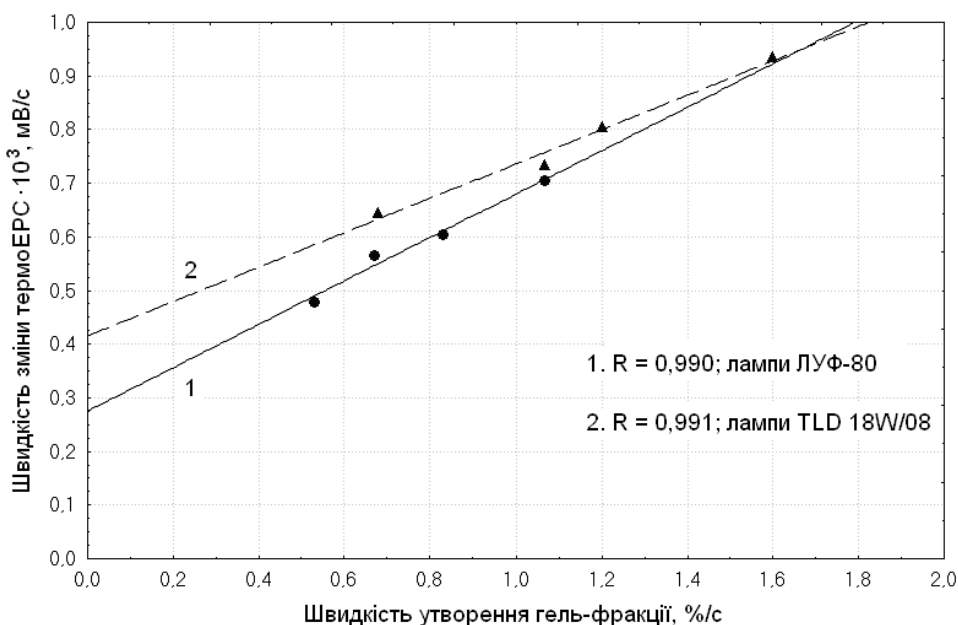


Рис. 6. Кореляційна залежність максимальних значень швидкості тепловиділення від максимальних значень швидкості утворення гель-фракції

Експериментально доведено, що термометричний метод, як і гель-фракція, дозволяє визначати світлочутливість ФПМ, але тривалість процесу при цьому порівняно з гравіметричним методом (гель-фракція) в десятки разів менша.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Зернов В. А. Фотографическая сенситометрия / В. А. Зернов. — М. : Искусство, 1980. — 351 с.
2. Светочувствительные полимерные материалы / [Беднарж Б., Ельцов А., Заховал Я. и др.]; под ред. А. В. Ельцова. — Л. : Химия, 1985. — 295 с.

3. Грищенко В. К. Жидкие фотополимеризующиеся композиции / В. К. Грищенко, А. Ф. Маслюк, С. С. Гудзера. — К. : Наук. думка, 1985. — 208 с.
4. Лабораторний практикум з поліграфічного матеріалознавства / [Анісімова С. В., Олексій Л. М., Токарчик З. Г., Шибанов В. В.]; за ред. В. В. Шибанова. — Л. : Афіша, 2001. — 184 с.
5. Лазаренко Э. Т. Фотохимическое формирование печатных форм / Э. Т. Лазаренко. — Л. : Вища школа. — 1986. — 152 с.
6. McGinniss V., Ting V. W. / Acrylate systems for UV Curing. Part 2. Monomers and Crosslinking Resin Systems // J. Radiat.Curing. — 1975. — № 1. — pp. 14–18.
7. Хеммингер В. Калориметрия. Теория и практика / В. Хеммингер, Г. Хёне. — М. : Химия, 1990. — 176 с.
8. Полимеризация виниловых мономеров / Под. ред. Д. Хема, пер. с англ. — М. : Химия. — 1972. — 312 с.
9. Bressers M. J. L., Kloosterboer J. G.. Thermally and Light Induced Polymerization of Ethyl Acrylate and Methyl Methacrylate by DSC // Polymer bulletin v.2. — 1980. — № 3. — P. 201–204.
10. Суровцев Л. Г., Булатов М. А. Изотермический калориметр для исследования процессов полимеризации // Высокомолекул. соед. — 1972. — Т. 14А. — № 9. — С. 2106–2109.
11. Гладышев Г. П. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения / Г. П. Гладышев, В. А. Попов. — М. : Наука, 1974. — 243 с.
12. Чарльзби А. Ядерные излучения и полимеры [пер. с англ. М. А. Мокульского и Э. Э. Финкеля]. — М. : Изд-во ИЛ, 1962. — 522 с.

REFERENCES

1. Zernov V. A. (1980), Photographic sensitometry, Art, Moscow.
2. Bednarzh B. (1985), Photosensitive polymer materials in Yeltsov A.V. (Ed.), Photosensitive materials, Chemistry, Lviv.
3. Grishchenko V. K., Masliuk A. F., Gudzera S. S. (1985), Liquid photopolymerized composites, Scientific idea, Kyiv.
4. Anisimova S. V., Oleksij L. M., Tokarchyk Z. G., Shibanov V. V. (2001), Laboratory practice on printing materials, in Shibanov V. V. (Ed.), Laboratory practice on printing materials, Poster, Lviv.
5. Lazarenko E. T. (1986), Photochemical formation of printing forms, Higher school, Kyiv.
6. McGinniss V., Ting V. W. (1975), Acrylate systems for UV Curing. Part 2. Monomers and Crosslinking Resin Systems, Radiat.Curing Journal, No. 1, pp. 14–18.
7. Hemminger V., Hjone G. (1990), Calorimetry. Theory and practice, Chemistry, Moscow.
8. Hem D. (1972), Polymerization of vinyl monomers, in Hem D. (Ed.), Polymerization of vinyl monomers, translated from English, Chemistry, Moscow.
9. Bressers M. J. L., Kloosterboer J. G. (1980), Thermally and Light Induced Polymerization of Ethyl Acrylate and Methyl Methacrylate by DSC, Polymer bulletin, Vol.2 No. 3, pp. 201–204.
10. Surovtsev L. G., Bulatov M. A. (1972), Isotermic calorimeter for polymer processes research, High mole combinations, Vol. 14A No. 9, pp. 2106–2109.
11. Gladyshev G. P., Popov V. A. (1974), Radical polymerization at deep transformation stages, Science, Moscow.
12. Charlseby A. (1962), Nuclear radiations and polymers, translated by. Mokulskij M. A. and Finkel J. J., Foreign literature, Moscow.

THERMOMETRIC STUDIES OF THE PHOTOPOLYMERIZABLE MATERIALS PHOTOSENSITIVITY

V. V. Shybanov, I. Y. Marshalok

*Ukrainian Academy of Printing,
19, Pidholosko St., Lviv, 79020, Ukraine
vsh.shibanov@yandex.ua*

The paper presents the results of studying of the kinetics of photoinitiated radical polymerization solid photopolymerizable materials (SPPM) by the thermometric and gravimetric (gel fraction) methods. The studies have been performed using a quasi-isothermal calorimeter and thermometric measurements interpreted as kinetic data. It has been established that the photoinitiated radical polymerization of SPPM proceeds in two stages. In the first stage from the beginning of the process and up to about 30% conversion there is a rapid polymerization with the maximum heat dissipation. The second step is a slow process of the polymerization completion. Extreme points can be described on the kinetic curves that allows to quantify the PPM photosensitivity. Comparison of the results of photosensitivity determination by known gravimetric (gel fraction) method and the proposed thermometric method indicates a good correlation between them (correlation coefficient is 0,992–0,997), which proves the correctness of the use the proposed method.

The proposed method can be applied to study the kinetics of processes of photoinitiated radical polymerization of solid and liquid PPM. Application of this method tenfold reduces the duration of the researches.

Keywords: *photosensitivity of photopolymerizable materials, thermometric method, quasi-isothermal calorimeter, UV radiation, kinetics.*

Стаття надійшла до редакції 28.11.2014.

Received 28.11.2014.