

На правах рукопису

Ц У Ц А
Наталія Михайлівна

**ФОРМУВАННЯ ФОТОПОЛІМЕРНОГО РЕЛЬЄФУ
ДРУКАРСЬКИХ ФОРМ З ОЛІГОМЕРІВ**

Спеціальність: 05.05.01 «Машини, агрегати та процеси
поліграфічного виробництва»

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Українській академії друкарства.

Науковий керівник:

кандидат технічних наук, доцент Мервінський Роман Іванович.

Науковий консультант:

кандидат хімічних наук Ротер Юхим Артурович.

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор Тинний Анатолій Нестерович;
канд.технічних наук, професор Авраменко Вячеслав Леонідович.

Провідна організація:

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", видавничо-поліграфічний факультет.

Захист відбудеться 29 березня 1996р. о 14 год.

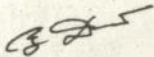
на засіданні спеціалізованої ради К 04.11.03 Української академії друкарства /Україна, 290020 м.Львів, вул. Підгоско, 19/.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Української академії друкарства /Львів, вул. Підвальна, 17/.

Автореферат розісланий "28" лютого 1996р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради.

Дідич В.П.



ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00740208 (L)

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність проблеми. Впровадження фотополімеризаційноздатних матеріалів (ФПМ) в технологію виготовлення друкарських форм різних видів друку дозволило вирішити низку проблем, пов'язаних з підвищенням якості друкарської продукції, відкрило можливості автоматизації технологічного процесу, покращення умов праці і вирішення екологічних проблем виробництва. Поряд з промисловим випуском речовин - складників фотополімеризаційноздатних композицій (ФПК), іде пошук нових матеріалів, які забезпечують покращення експлуатаційних та технологічних властивостей виробів, зокрема, фотополімерних друкарських форм (ФДФ).

Застосування ФПК в поліграфії дає можливість підвищити точність відтворення оригіналу. Врахування поглинання УФ-випромінювання та його дифракції у розрахунку розподілу його інтенсивності в фотополімерному (ФП) шарі дасть змогу сформулювати вимоги до оптичних властивостей матеріалу для виготовлення ФДФ.

Актуальність подібних досліджень підтверджується включенням тем "Розробка фотополімеризаційноздатних композицій та технологічного процесу тиражування оптичних носіїв інформації методом фотохімічного формування" і "Розробка і проектування оптичних растрових елементів та створення нових методів інтерференційних вимірювань на їх основі" в Державні науково-технічні програми 4.4.6 "Прогресивні технології складних плівкових матеріалів і оптичних структур" та Об.44.00/18 "Технології на базі мікроелектроніки, напівпровідників та оптики".

Мета роботи. Дослідження умов формування профілю фотополімерної друкарської форми на межі друкарського і пробільного елементів за рахунок поглинання і дифракції активічного випромінювання в об'ємі ФПМ та встановлення на цій основі можливості заміни компонентів рідких фотополімеризаційноздатних композицій малеїнатним мономером.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні наукові і прикладні завдання:

- визначення ізоенергетичного розподілу інтенсивності

світла у ФП-шарі при різних значеннях оптичних констант матеріалу і параметрів растрової структури;

- побудова узагальненої поглинально-дифракційної характеристичної кривої в врахуванням зміни оптичних параметрів матеріалу в процесі фотополімеризації;

- дослідження залежності енергетичної структури ФПК від хімічної природи складників та її зміни під час фотополімеризації;

- порівняння кінетичних залежностей процесу фотополімеризації відомих і нових ФПК та експлуатаційних властивостей ФПМ на базі нових і відомих олігомерів.

Наукова новизна. Встановлено, що глибина проникнення дифрагованого світла в поглинаюче середовище менша, ніж це витікає із закону ламбертівського поглинання. Визначена гранична умова застосування ламбертівської та/або дифракційної моделей поширення світла у поглинаючому середовищі за частотою растру в залежності від оптичних констант ФП-шару.

Виявлено, що взаємодія π -електронів $-C=C-$ зв'язків веде до утворення в олігомерній суміші асоціатів, які впливають на кінетику полімеризації і зберігаються до завершення процесу фотохімічного формування.

Встановлені зміни механізму провідності та розмірів поляризованих фрагментів під час фотополімеризації ФПК.

Практична цінність. На основі теоретичних та експериментальних досліджень сформульовані вимоги до фізико-хімічних та оптичних властивостей ФПК та ФПМ. Порівнянням кінетики УФ-отвердіння запропонованої ФПК і механічних властивостей ФПМ на її основі встановлена можливість використання мономеру - диметакрилоїлдоксиетилового ефіру maleїнової кислоти (ДМОЕМ) - у fotocутливих матеріалах, призначених для виробництва ФДФ. Застосування джерел випромінювання лише актинічного діапазону може суттєво зменшити витрати фотоініціатора. Проведені виробничі випробування цих ФДФ у Львівській обласній книжковій друкарні та Орхейській друкарні (Республіка Молдова), одержані позитивні результати.

Апробація роботи. Результати роботи опубліковані в 7 статтях; доповідались на XI Українській школі-семінарі "Спектроскопія молекул і кристалів" (Харків, 1993 р.), Київ-

лейній конференції в Московській державній академії друку (1995р.), Українському постійно діючому семінарі "Проблеми фотохімії і фотофізики світлочутливих полімеризаційноздатних матеріалів" (м.Трускавець, 1995р.), науково-технічних конференціях професорсько-викладацького складу УАД (м.Львів, 1993-1995р.р.) та семінарі з фізики і механіки полімерів у Фізико-механічному інституті НАН України.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку літератури і додатку. Матеріал дисертації викладений на 168 ст., включає 26 рис. та 22 табл. В бібліографічному списку наведено 125 літературних джерел. Додаток містить копії актів виробничих випробувань.

Основні положення, що виносяться на захист:

- дифракційна інтерпретація формування періодичного макрорельєфу ФДФ з врахуванням оптичних функцій полімерного шару;

- методика побудови характеристичної кривої ФП-шару та її експериментальна перевірка;

- припущення про вплив π -електронних асоціатів в ФПК на структуру, електрофізичні та основні експлуатаційні характеристики ФПМ (світлочутливість, модуль пружності, мікротвердість, вносостійкість) та кінетику УФ-отвердіння;

- теоретичне та експериментальне дослідження кінетики утворення ФПМ і визначення на цій основі необхідності врахування побічних фотоініційованих реакцій при використанні джерел монохроматичного світла;

- рецептура рідкої ФПК на основі мономеру ДМОЕМ для технології ФДФ високого друку.

Особистий внесок. Автор роботи здійснила теоретичні та експериментальні дослідження оптичних та фізико-хімічних явищ формування фотополімерного рельєфу. Запропонувала склад ФПК для ФДФ високого друку з нових мономерів, вибрала, освоїла методики і дослідила сенситометричні, оптичні, електрофізичні, фізико-механічні і деякі експлуатаційні їх властивості. Провела математичну обробку і фізико-хімічну інтерпретацію результатів експерименту.

ЗМІСТ РОБОТИ.

У Вступі окреслено коло проблем, розгляду яких присвячена дисертація. Відмічено, що розповсюдження світла у поглинаючому матеріалі супроводжується рядом фізичних ефектів, які треба враховувати при виробництві ФДФ високого друку. Обґрунтована необхідність підбору компонентів для заміни складових закордонного виробництва у рідких ФПК для цих ФДФ.

Глава 1, літературний огляд, присвячена опису процесу фотохімічного формування (ФХФ) ФПМ з олігомерних сумішей при виготовленні ФДФ, призначенню і ролі цільових добавок (наповнювачі, модифікатори, мікродобавки). Розглянуті основні фотоініціатори, що використовуються при ФХФ, їх класифікація за типом реакції дисоціації. Описується загальна схема утворення фотополімерів, деякі їх властивості.

Охарактеризовані основні типи ФПК, що застосовуються для виготовлення ФДФ. Аналізуються основні полімероутворюючі компоненти, принципи якісного та кількісного підбору ФПК, роль тих чи інших функціональних груп у формуванні споживчих властивостей виробів, вплив цільових добавок. Розглянуті серійні ФПК, призначені для ФДФ різних видів друку.

Існуюча технологія переробки ФПК у ФДФ і наявність матеріалу - ДМОЕМ - обумовлюють перспективність проведених досліджень і дозволяють прогнозувати можливість впровадження результатів роботи.

Глава 2 "Методика експериментальних досліджень", присвячена опису складу об'єктів дослідження, методики виготовлення зразків і використаних експериментальних методик.

Об'єктом дослідження були композиції на основі ДМОЕМ. Цей олігомер (ММ-338,8)-прозора у видимій області спектру рідина з в'язкістю $1.54 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^2/\text{с}$, густиною 1163 кг/м^3 і коефіцієнтом заломлення $n=1.4783$ (при температурі 22°C). ФПК Д-5-1 містила ~48% ДМОЕМ. Для ФПК Д-5-2 і Д-5-3 кількість ДМОЕМ була ~27 і 39% відповідно. В ці ФПК вводились також відомі олігомери МДФ-2 (~62% у Д-5-2) і ОКМ-2 (~50% у Д-5-3). Властивості нових ФПК і ФПМ порівнювались з відомими матеріалами на базі ОКМ-2 (Д-1) і МДФ-2 (Д-4) з вмістом основної речовини 88.8%, і ФПК Д-2, в якій співвідношення ОКМ-2/МДФ-2 ~5:4. Як зшиваючий агент використовувався триок-

сієтилендіметакрилат ТГМ-3 у кількості 10% (крім ФПК Д-5-1). Концентрація ТГМ-3 в ФПК Д-5-1 (~51%) була вибрана в розрахунок однакової кількості метакрилатних груп, що належать ДМОЕМ і ТГМ-3. Фотоініціатором служив ізобутиловий ефір бензоїну в кількості 1.2%. (Склад ФПК вказаний у масових процентах). Після перемішування для видалення розчинника і твердих домішок ФПК вакуумувалась і фільтрувалась.

Експонування здійснювалось між світловими панелями з ламп ЛУФ-80. Віддаль між поверхнею світлової панелі та зовнішнім склом копіювальної рами складала 150 мм; енергетична освітленість УФ-опромінення, виміряна люксметром Ю-116 в світлофільтром УФС-6, складала $2.7 \text{ кДж/м}^2 \cdot \text{хв}$. Максимальна експозиція-20...25 хв.

Електрофізичні дослідження проводили на змінному (діапазон 0:1...100 кГц, міст змінного струму Р-5083) і постійному (тераомметр Е 6-13А) струмах при кімнатній температурі. При вимірюваннях використовувалась двоелектродна комірка в прозорим високовольтним електродом (оптичне скло з нанесеним шаром SnO_2). В зв'язку з цим для одержання питомих електрофізичних величин - опору R , провідності G і відносної діелектричної проникливості ϵ використовувався метод заміщення. Еталоном служив бензол марки ЧДА. Після певного часу опромінювання t_e вимірювальна комірка закривалась світлонепроникною шторкою; вимірювались темнові електрофізичні характеристики. Час експозиції визначався як Σt_e .

Коефіцієнти оптичного поглинання K , пропускання T і заломлення n розраховувались за спектрами відбивання за допомогою співвідношень Крамерса-Кроніга. Відбивання в області вакуумного ультрафіолету (4...12 еВ) вимірювалось монохроматором ДФС-5 (роздільна здатність - 0.7 нм/мм). Спектри поглинання при $\lambda > 350 \text{ нм}$ фіксувались на спектрографі ДФС-13 (роздільна здатність ~0.2 нм/мм).

Модельна фотоформа (растри з частотою $3.0...10.0 \text{ мм}^{-1}$) фотографувалась на пластинки ВРП. Ширина лінії растру визначалась з точністю $\pm 1 \text{ мкм}$ на мікрофотометрі. Профіль елементів друкарської форми визначався за допомогою профілографа "Dectac". Вимірювались кут нахилу бокових граней і глибина пробільних елементів форм високого друку. Модуль пружності

оцінювався за швидкістю ультразвуку в матеріалі. Визначення експлуатаційних властивостей і статистична обробка результатів проводились за загальноприйнятими методиками.

В главі 3 аналізуються умови формування растрового рельєфу в ізотропному фотополімерному шарі. Відомі роботи Бернацка В.В., Гладилевич М.К., Лудяка В.О., Лаваренка Е.Т., Мервінського Р.І., Петренка О.Г., Шовгенюка М.В., Шура В.С., Шерби М.Д. та ін., в яких були запропоновані моделі розподілу інтенсивності світла в ФП-шарі при формуванні друкарського рельєфу. Для ФП-шарів товщиною $h_{\max} \sim 1 \text{ мм}$ і малих частот растрів точність цих моделей достатня для вибору технологічних умов. Збільшення частоти ν_0 растрових елементів приводить до росту впливу ефекту дифракції, який необхідно враховувати. Наявність в реальних реєструючих шарах краю фундаментального поглинання вимагає врахування взаємовпливу ефектів дифракції і поглинання, що може бути визначено методом координатно-частотного розподілу оптичних сигналів.

Розв'язок задачі формування розподілу амплітуди дифрагованого світла в довільній точці об'ємного середовища ФП-шару базується на теорії френелівської дифракції. Розподіл дифрагованої амплітуди в площині $r(\vec{x}, y)$ моношару dh на глибині h ФП-шару записується рівнянням згортки (8):

$$g(\vec{r}, \vec{r}; h) = \frac{g_0(h)}{i\lambda p h} \left\{ \left[Z_1(\vec{r} - \vec{r}_0; 2\nu_0^2) \times t(\vec{r}) \right] \otimes Z_2(r; 2\nu_0^2 \hat{n}) \right\}. \quad (1)$$

На поверхні ФП-шару первинна сферична монохроматична хвиля від точкового джерела на віддалі r модулюється функцією амплітудного пропускання $t(\vec{r})$ растра частоти $\nu_0 = T^{-1}$ (T -період). Для врахування поглинання вводиться комплексний показник заломлення $\hat{n} = n_0 + ik$, де n_0 і k -оптичні константи ФП-шару. Це дозволяє процес поширення вторинних дифрагованих хвиль $f_2(\vec{r}; h)$ в ФП-шарі розділити на складові $Z_h(\vec{r}; 2\nu_0^2 n)$ френелівської дифракції і $\text{Gaus}(\vec{r}; 2\nu_0^2 k)$ гаусового поглинання. В рівнянні (1) фазовий множник переходить у дійсну функцію $|g_0(h)|^2 = \exp(-Kh)$ (K -коефіцієнт розмірності $[L^{-1}]$), яка описує ламбертівське поглинання.

Рівняння (1) розв'язано методом координатно-частотного розподілу сигналів; отримано аналітичний вираз для функції

розсіювання $|g_d(\vec{r}; h)|^2$ ФП-шару. Чисельна оцінка показала, що з врахуванням ламбертівського поглинання для проникнення дифрагованого світла на глибину $h \approx 1$ мм в інтервалі частот растрів до $\nu_{0\max} = 50 \text{ мм}^{-1}$ дифракційний параметр поглинання b за величиною порядку довжини хвилі λ . Це означає, що формування розподілу інтенсивності відбувається виключно за рахунок дифракції, яка задається двома інваріантними параметрами: відносними розмірами $\eta = 2a/T$ (a -ширина) растрового елемента і масштабом френелівської дифракції $\gamma_0 = \lambda F/T^2$, де F -дифракційний фокус системи.

Вибрана модель дозволила вирішити дві задачі, пов'язані в процесом фотохімічного формування періодичного макрорельєфу. По-перше, отримано розподіл дифрагованого актинічного світла від некогерентного квазімонохроматичного джерела:

$$I_d(x; h) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n(\eta; \gamma_0) \exp\left(-\frac{\pi n d_{\text{еф}}}{4l n^2}\right) \exp\left(\frac{2\pi i n x}{T}\right). \quad (2)$$

З врахуванням технологічних особливостей експонування ФП-шару запропонована модель гаусового джерела, яка задається коефіцієнтами $S_n(d_{\text{еф}})$, де $d_{\text{еф}} = dF/pT$ -інваріантний параметр ефективних розмірів джерела відносно віддалі p . По-друге, дифракційна модель з врахуванням ламбертівського поглинання узагальнена на випадок поліхроматичного освітлення в спектральній УФ-області 280...320 нм:

$$I(x; h) = \frac{1}{|\Delta\lambda|} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} I_d[x; n_0(\lambda)] \exp[-K(\lambda)h] d\lambda, \quad (3)$$

($\Delta\lambda = \lambda_{\max} - \lambda_{\min}$), де враховуються дисперсійні залежності дійсної $n_0(\lambda)$ та уявної $K(\lambda)$ частин n реального ФП-шару.

Чисельна оцінка дифракційної функції розсіювання показала, що граничною слід вважати частоту $\nu_0 < 4 \text{ мм}^{-1}$, вище якої явище дифракції на растровій структурі має визначальний вплив на формування розподілу інтенсивності в середовищі ФП-шару. При високій частоті растра дифракція приводить до втрати малих ($\eta < 0.2$) растрових елементів. Відповідно, для

великих ($n > 0.8$) растрових елементів відбувається швидке їх змикання на малій глибині h .

Приведені результати розрахунків ізоенергетичних розподілів для різних частот растрів та різних за величиною растрових елементів з врахуванням оптичних констант і дисперсійних залежностей оптичних функції досліджуваних фотополімерних матеріалів. Методом комп'ютерного експерименту встановлено, що по мірі поширення дифрагованого світла в глибину ФП-шару з ростом частоти растра поглинання світла значно більше, ніж за законом Бугера-Ламберта-Бера. Нелінійність дифракційного ефекту достатньо точно апроксимується параболічною залежністю. З врахуванням оптичних функцій виявлений дифракційний ефект дає можливість вибрати оптимальну товщину ФП-шару в залежності від частоти формуючого рельєфу.

Детально досліджена область ізоденс, при яких проходить змикання сусідніх растрових елементів. Показано, що формування пробільних растрових елементів відбувається за схемою зворотнього напрямку зростання ізоденс. Для ізоденс $D < 2.5$ існує лінійна залежність глибини формуючого рельєфу від частоти растра. Ця область є оптимальною для вибору експозиції. Наведені результати розрахунку умов формування періодичного макрорельєфу в залежності від розмірів растрових елементів та частоти растра (рис.1)

Згідно запропонованої моделі діючий розподіл актиничного випромінювання описується залежністю:

$$h_D = \text{const} = F_h [\lg I_d(T/2; h) + \lg I_{\text{ламб}}(h)] d\lambda, \quad (4)$$

яка дозволяє розрахувати глибину рельєфу на заданому рівні ізоденси. З другого боку, в силу нормування дифракційного розподілу в довільній точці i , відповідно, нормованого розподілу ізоденс шкала експозицій $H_{\text{еф}}$ ФП-шару легко розраховується за інваріантними параметрами дифракції та коефіцієнтом поглинання K . Для області ізоденс $D > 1$ характеристична крива ФП-шару набуває типової S-подібної форми; з ростом коефіцієнта поглинання K вона стає більш нелінійною. Описана методика побудови характеристичної кривої ФП-шару за результатами вимірювання глибини періодичного макрорельєфу при різних

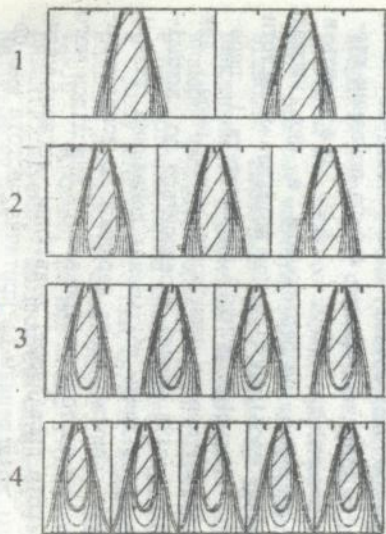


Рис. 1.

Рис. 1. Формування періодичного рельєфу растрової структури ν_0 (мм^{-1}): 1-4.0; 2-6.0; 3-8.0; 4-10.0.

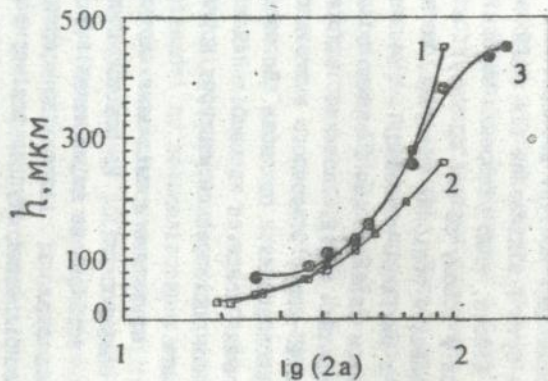


Рис. 2.

Рис. 2. Дифракційна характеристична крива ОП-шару ($n_0=1.5$) для $\nu_0=4.0 \dots 12.0 \text{ мм}^{-1}$ при ізоденсі D-3.3 в залежності від коефіцієнта поглинання: 1- $K=2 \text{ мм}^{-1}$; 2- $K=1 \text{ мм}^{-1}$; 3-експериментальні результати (a -розмір растрової лінії).

ν_0 . Проведена експериментальна перевірка розрахункового способу побудови характеристичної кривої (рис.2) для інтервалу $\nu_0=4...12\text{мм}^{-1}$. Положення її знаходиться ближче до теоретичної кривої при $K=2\text{мм}^{-1}$. Експериментально визначена величина $K=1.4...1.8\text{мм}^{-1}$.

Однією з причин розмивання контуру друкарського елемента, крім оптичних, може бути і відхилення від пошарового механізму полімеризації. Дійсно, якщо утворення зародків полімерної фази відбувається у всьому об'ємі ФП-шару, а фотополімеризація є процес зливання подібних утворень, то кінетика утворення фотополімеру з вихідної композиції і композиції, що побувала під впливом світла, хоч і значно ослабленого поглинанням вищерозташованих шарів, повинна відрізнятися. Встановлено, що товщина ФП-шару, утвореного з вихідної суміші і зливу при рівних експозиціях, однакова. Це означає, що "проростанням" кінетичних ланцюгів в пробільний елемент в порівнянні з дифракційним спотворенням контуру друкарського елемента можна знехтувати.

В главі 4 викладені результати дослідження структури ФПК методом діелектричної спектроскопії. На основі дослідження дисперсії провідності встановлена зміна механізму переносу носія заряду через матеріал і, відповідно, енергетичної структури полімеру при збільшенні ступеня полімеризації олігомерної суміші. Дисперсія провідності ФПК описується степеневим рівнянням. Для вихідної суміші, а також при часі експозиції $t_e \sim 1...10$ с, в діапазоні частот $\leq 40\text{кГц}$ показник степені при $\omega = 2\pi f$ (f -частота) для ФПК Д-1, Д-2, Д-4 лежить в межах $0.08...0.15$, що вказує на переважання в цих умовах квазізонного механізму провідності. При збільшенні частоти до 100 кГц перекриття хвильових функцій зменшується і перенос носія заряду відбувається за стрибковим механізмом. Для ФПК Д-1 і Д-2 частина носіїв заряду переноситься по локалізованих рівнях, про що свідчить збільшення показника степені при ω до величин $\alpha > 1$, причому вклад переносу по локалізованих рівнях залежить від частоти вимірювання, внаслідок чого лінеаризувати дисперсію провідності подвійним логарифмуванням не вдається. Зі збільшенням t_e критична частота $\omega_{кр}$ переходу від квазізонної провідності до стрибкової знижується.

Ступінь локалізації енергетичних рівнів залежить також і від хімічної структури олігомерного блоку. Максимальна величина $\alpha=1.33$ відмічається у ФПК Д-4, в ланцюг якої входять бензольні ядра. Дещо слабша дисперсія спостерігається у ФПК Д-2 ($\alpha=1.23$). Для ФПМ лише з б-вв'язками у головному ланцюгу (Д-1) параметр $\alpha=1.13$ мінімальний. Тобто, зміни α пов'язані з можливістю утворення π -електронних асоціатів. В межах таких асоціатів перенос заряду вимагає мінімальної енергії активації. Наявність фрагментів з б-вв'язками веде до зменшення взаємодії між областями спряження і росту енергії активації темної провідності. Ростом товщини таких утворень пояснюється зміна величини нормуючого множника G_0 в рівнянні дисперсії в ряду ФПК Д-4>Д-2>Д-1.

Провідність вихідної ФПК Д-5-1 характеризується від'ємними значеннями α , що теорією не передбачається. Але вже при $t_e > 2''$ величина $\alpha > 0$, хоч низькочастотну ділянку дисперсійної кривої надійно описати не вдалося до $t_e > 36''$. В інтервалі $t_e = 15 \dots 36''$ відбувається перехід від квазізонної провідності до провідності по делокалізованих станах (при $f < 15 \text{ кГц}$); на більш високих частотах утворюються і локалізовані стани, але вклад переносу заряду по них в загальну провідність відносно невеликий. Молекулярна маса ДМОЕМ мала, енергетичні бар'єри зміни конформацій нижчі, тому утворення глибоких пасток для зарядів в цій системі неможливе. Наслідком є висока рухливість носіїв і підвищена провідність ФПК Д-5-1.

Введення в ФПК олігомерів МДФ-2 і ОКМ-2 приводить до додатних значень α при $t_e < 1''$, провідність суміші збільшена. В ФПК Д-5-2 перенос заряду здійснюється за двома механізмами, причому частота переходу до стрибкового механізму провідності лишається незмінною до $t_e = 15''$. Полімерна фаза з властивим їй стрибковим механізмом провідності в області низьких частот утворюється при $t_e > 24''$. Особливістю ФПК Д-5-2 є немонотонна зміна провідності з частотою при $t_e = 2.5 \dots 25'$ в цьому діапазоні. При $t_e > 2.5'$ відмічається ділянка з аномальною дисперсією провідності, що найбільш виражена для $t_e = 15'$. Можливо, це пов'язано з особливістю процесу полімеризації системи, що включає спряжені зв'язки різного типу. На першому етапі взаємодіють олігомери МДФ-2 і ПМ-3. При

досягненні певного ступеня звивки в асоціатів вивільнюються молекули ДМОЕМ; наявність непрореагованих молекул цього олігомеру забезпечує аномальну дисперсію провідності.

Аномалії дисперсії обумовлені саме спряженими угрупованнями. Заміна МДФ-2 на ОКМ-2 (ФПК Д-5-3) міняє характер дисперсії. Якісно частотна залежність провідності цієї ФПК і Д-1 однакова, відрізняються лише кількісні параметри. У вихідній ФПК у всьому діапазоні частот переважає ровсіяння заряду. Навіть при малих t_e при $f > 15 \text{ кГц}$ з'являється стрибкова провідність, причому частота зміни механізмів провідності міняється антибатно зміні часу. В області низьких частот зі збільшенням t_e дисперсія провідності підсилюється, хоч формально механізм провідності лишається стрибковим. Лише при $t_e = 25''$ величина $\alpha > 1$ на високих частотах. На відміну від Д-1, для Д-5-3 кількість локалізованих рівнів не залежить від f .

Зміна провідності ФПК Д-1 відбувається в перші 20...30'' експозиції. При $f = 0.4 \text{ кГц}$ відмічений максимум при $t_e = 4''$. З ростом f інтенсивність цього піку зменшується. Такий же пік, але менш інтенсивний, відмічається у ФПК Д-2 і Д-4; для них характерна наявність слабого максимуму при $t_e = 36''$, який відмічається на $f = 0.4$ і 4.0 кГц і величина якого зменшується зі збільшенням f . У ФПК Д-2 при $f = 40 \text{ кГц}$ він зміщується до $t_e = 15''$, а у ФПК Д-4 зникає; зате спотворюється максимум при $t_e = 4''$. Це можна пояснити накладанням двох піків, що відповідає випадку, коли вже у вихідній суміші кількість частинок в періодом коливань $\sim 2.5 \cdot 10^{-5}$ обмежена; вони практично сразу ($t < 15''$) зшиваються і стають недоступними для спостережень внаслідок зменшення їх резонансної частоти.

При $t_e < 10''$ ($f = 40 \text{ кГц}$) відміченно зменшення провідності ФПК Д-5-1. Невеликий перегин відмічений при $t_e = 15...36''$. На $f = 4 \text{ кГц}$ виміри стають можливими лише при $t_e > 5''$, тому зміни провідності відносно невеликі. Перегин при $t_e = 25''$ стає більш чітким, а при $f = 0.4 \text{ кГц}$ він перетворюється в максимум.

Наявність МДФ-2 (Д-5-2) звужує діапазон зміни провідності на високих частотах. При $t_e = 24...60''$ на $f = 40 \text{ кГц}$ відмічений перегин, що може бути обумовлений широким максимумом з резонансною частотою в діапазоні $10^{-2}...10^{-4}$, який утворюється при $t_e = 10...60''$ і спотворює пік, відмічений для оліго-

меру на $f=4\text{кГц}$. Наявність же цього максимума може пояснюватись не тільки утворенням асоціатів, але й обмеженнями руху кінетичних одиниць внаслідок орієнтаційної поляризації.

Введення олігомеру в зв'язки (Д-5-3) веде до швидкого ($t_0 < 10''$) утворення полімеру. Зі зменшенням f провідність набуває постійного значення при $t_0 \sim 10 \dots 30''$, а на $f=0,4\text{кГц}$ при $t_0=10 \dots 20''$ відмічено "плече", яке можна приписати утворенням, для яких при даних f виконуються умови резонансу.

Таким чином, на рухливість заряду впливає не тільки концентрація зв'язок, але й утворення асоціатів. Вплив малеїнату на кінетику отвердіння олігомеру подвійний. Його мала зв'язкість підвищує рухливість реакціонодатних груп і швидкість утворення полімеру з малим числом зв'язок. Разом з тим, з ростом розміру π -спряжених асоціатів збільшується кількість акрилатних груп в них, тому утворення фрагментів з резонансною частотою $\sim 1\text{кГц}$ вимагає більшої експозиції. Але внаслідок відносної слабості міжмолекулярних зв'язків в асоціатах і можливості виходу з них реакціонодатних груп час утворення полімеру в шарі товщиною $\sim 1\text{мм}$ з ДМОЕМ досить близький до часу полімеризації ОКМ-2 і МДФ-2, особливо для сумішей останніх з ДМОЕМ.

Дисперсія відносної діелектричної проникливості є лінеаризується, крім деяких випадків, в подвійних логарифмічних координатах і може апроксимуватись двома відрізками. Високо-частотний край дисперсійної кривої слабо залежить від частоти, тому можна вважати, що значення ϵ при $f=100\text{кГц}$ відповідають ϵ_{∞} у рівнянні Дебая. Область дисперсії лежить у низько-частотному діапазоні вимірювань.

Для всіх ФПК характерне зменшення ϵ при збільшенні t_0 , що однозначно свідчить про вклад акрилатних груп у величину полярності. Дисперсія ϵ ФПК Д-1 і Д-2 подвійним логарифмуванням не лінеаризується, можливо, внаслідок зміни розмірів кінетичних одиниць за рахунок перерозподілу водневих зв'язків. У ФПК Д-1 при збільшенні t_0 ϵ мінеться в межах 4.5...6.5; для ФПК Д-4 діапазон зміни ϵ в тих же умовах - 5.0...8.0. ФПК на основі суміші ОКМ-2 і МДФ-2 характеризується найменшими значеннями $\epsilon=3.5 \dots 5.5$, що може пояснюватись неможливістю щільної упаковки різних за формою надмоле-

кулярних утворень-сфероподібних і обмежених відносно чітко вираженими площинами, які характерні для полімерів на базі ОКМ-2 і МДФ-2 відповідно. Внаслідок цього зростає вільний об'єм і концентрація полярних груп аменшується.

Дисперсійні залежності ϵ ФПК Д-4 (при деяких t_e) не вкладаються в рамки існуючих теоретичних представлень. Це може свідчити про множинність процесів, які супроводжують полімеризацію даної ФПК. Природа цих процесів нами не досліджувалась. Слаба дисперсія ϵ при $f > 1 \text{кГц}$, як і деяке збільшення проникливості при нижчих частотах, свідчать про те що визначені величини ϵ мають зміст ϵ_{∞} .

Зменшення довжини олігомерного фрагменту веде до підвищення резонансної частоти, тому для ФПК в ДМОЕМ вдалося при певних умовах (склад і тривалість експозиції) дослідити весь діапазон дисперсії матеріалу, хоч і дещо обмежений з боку низьких частот. Ймовірно, власна частота кінетичних одиниць вихідного матеріалу лежить в межах $10^3 \dots 10^4 \text{Гц}$; тому відмічається досить сильна частотна залежність ϵ ($\sim \omega^{-0.5}$) і надзвичайно великі значення нормуючого множника (> 2000) для вихідної ФПК Д-5-1. Останнє може бути також обумовлене обмеженою сумісністю ДМОЕМ і ТГМ-3, наслідком чого є виділення надлишкової складової у самостійну фазу, утворенням розвинутої границі розділу компонентів, підсиленням поляризаційних процесів і ріст орієнтаційної поляризації. Непрямим свідченням на користь припущення про інтенсивні орієнтаційні процеси є вже відмічена аномальна дисперсія провідності цієї композиції, яка може пояснюватись ростом напруженості електричного поля на границі розділу фаз. В цих умовах низькі частоти недоступні для вимірювань. При $t_e \sim 3 \dots 4''$ розмір кінетичних одиниць збільшується, їх резонансна частота, як і величина ϵ , зменшується, тому діапазон вимірювань розширюється в бік низьких частот. При $t_e > 15''$ характер дисперсії ϵ даної композиції і ФПК, утворених з високомолекулярних олігомерів, ідентичні, відрізняються вони, в основному, за величиною нормуючого множника.

Введення в суміш МДФ-2 і ОКМ-2 (ФПК Д-5-2 і Д-5-3 відповідно) міняє дисперсію ϵ . Вона різко послаблюється в інтервалі $t_e = 0 \dots 15''$; одночасно зменшується і величина нормую-

чого множника. Аномальний хід кривих дисперсії є при великих t_e на низьких частотах, який спостерігається, може бути пов'язаний зі зміною структури і розмірів асоціатів при зростанні ступеня полімеризації матеріалу. Не виключений також вплив на поляризацію і усадочних напружень при утворенні полімеру. Можливість такого впливу ясна в аналізі дисперсії є ФПК Д-5-3. Мінімальні усадочні напруження в ній обумовлені гнучкістю молекул ОКМ-2. Великі значення є вихідної ФПК при низьких f свідчать про наявність асоціатів, утворених взаємодією між малеїнатними групами. Енергія її невелика, тому ці утворення руйнуються навіть при невеликому ступені зшивки. При $t_e > 6 \dots 9''$ практично у всьому діапазоні частот є відповідне ϵ_{∞} , а його дисперсія описується одним рівнянням. Більш тривале опромінення веде до зменшення нормуючого множника і

Таблиця.

Зміна розмірів кінетичних одиниць композицій в процесі полімеризації.

Д-1	t_e, c	1			6			24	
	$a \cdot 10^{-9}, m$	5,30			12,9			16,4	
Д-2	t_e, c	0			9			15	
	$a \cdot 10^{-9}, m$	15,3			21,0			13,8	
Д-4	t_e, c	0	2	4	9	24	36		
	$a \cdot 10^{-9}, m$	1,78	1,70	1,77	1,93	2,36	4,60		
Д-5-1	t_e, c	0	3	6	9	15	36		
	$a \cdot 10^{-9}, m$	3,82	2,74	6,26	9,80	7,94	7,59		
Д-5-2	t_e, c	0			15			36	
	$a \cdot 10^{-9}, m$	1,30			2,30			5,67	
Д-5-3	t_e, c	1			15			36	
	$a \cdot 10^{-9}, m$	3,63			8,93			3,81	

послаблення дисперсії, аномалії її не спостерігаються.

Залежність $\epsilon = f(\omega)$ послужила основою для розрахунку часів релаксації і розмірів поляризаційноздатних фрагментів, які наведені в таблиці. Розміри рухомих фрагментів залежать від природи ФПК і збільшуються при опроміненні. Максимальні

розміри кінетичних фрагментів відмічаються у ФПК Д-1. Однак, для суміші ОКМ-2-ДМОЕМ спостерігається різке зменшення радіусу надмолекулярних утворень навіть при малих t_e . Очевидно, асоціати відіграють роль центрів полімеризації, що забезпечує появу численних дрібних полімерних глобул. Подібне відмічається також у ФПК Д-4, Д-5-1 і Д-5-2. Асоціати, утворені фталатними фрагментами, не руйнуються при полімеризації, тому мінімальний розмір глобул характерний для ФПК Д-4. В суміші МДФ-ДМОЕМ проявляється тенденція до росту розмірів цих утворень; в Д-5-1 він майже подвоюється (табл.). Таким чином, утворення асоціатів впливає як на кінетику полімеризації ФПК, так і розмір рухомих фрагментів.

У главі 5 досліджується кінетика полімеризації та експлуатаційні властивості полімеру. Кінетичні криві опору на постійному струмі R мають S-подібний вигляд, що означає існування як мінімум двох одночасних кінетичних процесів. Найбільший опір відмічений у ФПК Д-1, що пояснюється відсутністю в ній впорядкованих утворень. На порядок менший опір ФПК Д-4 обумовлений схильністю π -електронних структур до утворення відносно впорядкованих областей, які проте не перекриваються, тому поліспряжені системи не утворюються. Частина цих утворень при полімеризації руйнується, тому різниця опорів ФПК Д-1 і Д-4 більша, ніж утворених з них ФПМ. Величина опору ФПК Д-2 лежить між значеннями R ФПК Д-1 і Д-4; опір же ФПМ Д-2 близький до характерних для ФПМ Д-4 величин. Можна припустити, що ОКМ-2 витісняється в прошарки між асоціатами і відіграє роль демфера, що зменшує усадочні напруження, тому провідні асоціати руйнуються менше.

Найменшим опором характеризується ФПК Д-5-1. Це може пояснюватись відсутністю глибоких пасток для носія заряду в прошарках між асоціатами. Співставлення опорів ФПМ Д-5-1 і Д-4, а також Д-5-2, Д-5-3 і Д-4 свідчить, що на величину провідності більше впливає наявність асоціатів, ніж зміна рухливості молекулярних фрагментів.

Кінетичні криві зміни опору, за винятком індукційного періоду, можна описати 4...5 лінійними рівняннями, коефіцієнти яких визначені. Встановлено вплив наявності асоціатів на кінетику ФЖФ. Для пояснення характеру кінетики зміни опо-

ру запропоновано схему утворення полімеру, що базується на пошаровій моделі ФХФ, та її електричний еквівалент. Запропонована формула, що пов'язує зміни опору і товщини полімеру. При врахуванні існування фотоініційованих побічних радикальних реакцій кінетичні залежності опору повинні спрямлятися в координатах $\lg R = f(\lg t_e)$; дійсно, подвійне логарифмування дозволяє апроксимувати відповідні залежності лише двома відрізками, що однозначно вказує на існування таких процесів і необхідність врахування їх при проектуванні технологічних схем з використанням ФХФ.

Мікротвердість ФПМ міняється в ряду: Д-1 > Д-5-1 ≈ Д-2 > Д-4 (від 226 до 145 МПа) з невеликим відхиленням біжучих значень H від середнього. Останнє може служити непрямим свідченням практично повного вичерпання (мет)акрилатних зв'язків. Разом з тим, мінімальна твердість ФПМ Д-4 може означати, що частина їх входить до складу асоціатів і стає недоступною для дії ініціатора, внаслідок чого густина зв'язок між макромолекулами дещо зменшується. Модулі пружності їх близькі (міняються в діапазоні від 3.39 до 1.91 МПа) і проявляють тенденцію до зменшення в ряду: Д-5-2 > Д-2 > Д-4 ≈ Д-1 ≈ Д-5-1 > Д-5-3. Мінімальна пружність ФПМ Д-5-3 може бути обумовлена поганою сумісністю складових ОКМ-2 і ДМОЕМ, внаслідок чого система розшаровується. Сумісна система МФ-ДМОЕМ, схильна до утворення упорядкованих структур, характеризується високою пружністю. Висока пружність ФПМ Д-2 обумовлена, скоріше всього, не структурними причинами, а релаксацією внутрішніх напружень завдяки наявності гнучких молекул олігокарбонату.

Знос ФПМ Д-1, Д-2, Д-4, Д-5-1 лінійно залежить від шляху тертя. Кутовий коефіцієнт відповідних рівнянь (величина питомого зносу на одиниці шляху тертя) залежить від природи олігомерів і міняється від $1.70 \cdot 10^{-5}$ мг/см² для ФПМ Д-1 до $1.12 \cdot 10^{-5}$ мг/см² для ФПМ Д-5-1. Але для останнього матеріалу відмічається максимальна величина зносу. Така комбінація властивостей може бути характерна для матеріалу, який являє собою тримірну сітку, об'єм між вузлами якої заповнений відносно слабо зшитим олігомером. Коефіцієнт тертя ФПМ Д-5-1, як і Д-4, мінімальний.

Паралельно з дослідженнями фізико-механічних властивос-

тей ФПМ, від яких суттєво залежить тиражестійкість ФДФ з них, були проведені виробничі випробування в умовах реального друкарського процесу на базі 250 тис.циклів. Знос досліджених ФДФ має втомно-абразивний характер. Графічні спотворення друкарських елементів знаходяться в технологічно допустимих межах. Встановлено, що ФДФ з ФПК Д-5-1 (з вмістом ДМОЕМ) на початковому етапі (N~20...25 тис.циклів)характеризуються дещо більшим зношуванням порівняно з ФДФ на основі ФПК Д-1. Пояснюється це більшою крихкістю і твердістю ФПМ і більш швидким руйнуванням концентраторів механічних напружень (краї і гострі кути друкарських елементів). Прогнозна оцінка тиражестійкості досліджених ФДФ складає $(5-6) \cdot 10^5$ цикл.

Таким чином, ФПМ на основі мономеру ДМОЕМ за фізичними та основними експлуатаційними характеристиками близький до матеріалів на основі відомих олігомерів і може бути використаний при виробництві ФДФ високого друку.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.

1.Модифікація дифракційної моделі поширення світла в матеріалі введенням комплексного показника заломлення (врахування поглинання світла) дозволяє розділити фізичні процеси, що відбуваються в реальному матеріалі- дифракцію і поглинання вторинних дифрагованих хвиль. Дифракційний розподіл інтенсивності випромінювання описується дисперсією дійсної та уявної частин комплексного показника заломлення. Дифракційне розсіювання актинічного некогерентного випромінювання необхідно враховувати при частоті растра $\nu_0 > 4 \text{ мм}^{-1}$.

2.Поглинання матеріалу визначає розподіл ізодегс по глибини ФП-шару, а тим самим і контур друкарського елементу. При відповідній частоті растру профіль друкарського елементу визначається дифракційним розсіюванням випромінювання, а не "проростанням" кінетичних ланцюгів полімеру в пробільний елемент. Результати використані при виборі оптимальних параметрів растрових ФДФ.

3.Вихідна суміш характеризується квазізонною енергетичною структурою, яка при зшивці перетворюється в систему де-локалізованих рівнів. При завершенні ФДФ в забороненій зоні формується також система локалізованих рівнів, по якій від-

бувається перенос носія заряду.

4. На кінетику полімеризації сумішей впливає утворення π -електронних асоціатів, до складу яких, крім ефірів малеїнової або фталевої кислот, входять і (мет)акрилові угруповання. Зменшення їх реакційної здатності вимагає більшої експозиції, особливо для систем, що включають фталати.

5. Полімеризація зменшує полярність матеріалу і зміщує область дисперсії в нижчі частоти. Максимальні розміри полярних фрагментів, що утворюються на початку ФХФ, характерні для систем з малою полярністю і нездатних до утворення асоціатів. Наявність стійких асоціатів (фталатних) збільшує кількість надмолекулярних утворень і зменшує їх розміри.

6. Дисперсія провідності та відносної діелектричної проникливості описується степеневими рівняннями, коефіцієнти яких визначаються природою олігомерів. Кінетика зміни електрофізичних характеристик при полімеризації визначається можливістю перебудови надмолекулярних структур.

7. Вперше відмічено, що на кінетику утворення фотополімеру впливає існування побічних процесів, ініційованих світлом неактивнічного діапазону. Використання випромінювання лише активнічного діапазону може підвищити інтегральний квантовий вихід процесу полімеризації і забезпечити економію фотоініціатора.

8. Композиції на основі мономеру ДМОЕМ за світлочутливістю, механічними характеристиками, зносостійкістю знаходяться на рівні матеріалів з відомих олігомерів ОКМ-2 і МДФ-2. Тому мономер ДМОЕМ може бути рекомендований для ФДФ, зокрема, високого друку, що підтверджено виробничими випробуваннями.

Основні положення дисертації опубліковані в роботах:

1. Цуца Н.М., Мервінський Р.І., Шовгенюк М.В. Дослідження фотохімічного формування періодичного макрорельєфу на основі дифракційної теорії. Тези доп. звітної наук.-техн. конференції проф.-викл. складу, наук. працівників і аспірантів за 1992р. УПІ ім. Ів. Федорова, Львів, с. 65.

2. Цуца Н.М. Дослідження світлочутливості нових фотополімеризаційних композицій методом кондуктометрії. Тези доп. звітної наук.-техн. конференції проф.-виклад. складу, наук. працівників і аспірантів за 1994р. УАД, Львів, с. 73.

3. Мервинский Р.И., Заморский М.К., Китык И.В., Гудзовская Л.А., Пуца Н.М. Оптико-спектральные исследования фотополимерных материалов на основе олигокарбонатметакрилатов. / Журнал прикладной спектроскопии. - 1993. Т. 59. №5-6. С. 563-569.

4. Мервинский Р.И., Китык И.В., Гудзовская Л.А., Пуца Н.М. Экспресс-определение показателя преломления фотополимерных материалов / Заводская лаборатория. - 1993. №11. С. 40-41.

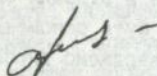
5. Шовгенюк М.В., Пуца Н.М., Мервинський Р.І., Кітик І.В. Формування періодичного макрорельєфу в оптично однорідному фотополімерному шарі. - Львів, ІФКС, 1995. - 36с. (Препринт АН України, Інститут фізики конденсованих систем, ІФКС-95-14У).

6. Mervinskii R.I., Zamorskii M.K., Kityk I.V., Gudzovskaya L.A., Tsutsa N.M. Optical and spectral studies of photopolymer material based on oligo-carbonatemetacrylates // J. Appl. Spektrosk. (USA), vol. 59, no 5-6, p. 603-607. Translation of: Zh. Prikl. Spektrosk. (Byelorussia), - vol. 59. - no 5-6, - p. 563-569.

7. Пуца Н.М., Мервинський Р.І., Ковальський Я.П., Маршалок Г.О. Нові мономери для фотополімерних технологій. // Поліграфія і видавнича справа. - 1995. - Вип. 30. С. 17-22.

Автор висловлює ширю подяку д.ф.-м.н. Шовгенюку М.В. та д.ф.-м.н. Кітику І.В. за науково-методичну та консультативну допомогу при виконанні цієї роботи.

Здобувач



Пуца Н.М.

Пуца Н.М. Формирование фотополімерного рельефа печатных форм из олигомеров.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических по специальности 05.05.01 "Машины, агрегаты и процессы полиграфического производства". Украинская академия печати, Львов, 1996.

В работе исследуется дифракционная модель формирования рельефа фотополімерных форм высокой печати с учетом оптических свойств материала, а также влияние химического строения

и физической структуры полимера на кинетику процесса его фотохимического формирования. Задача дифракции решена на основе теории координатно-частотного распределения поглощенного излучения. Методом диэлектрической спектроскопии установлено образование π -электронных ассоциатов, которые определяют свойства образующегося фотополимера, в том числе и эксплуатационные (светочувствительность, кинетика УФ-отверждения, размеры надмолекулярных образований). Предложен ряд жидких композиций на основе диметакрилоилоксиэтилового эфира малеиновой кислоты для изготовления фотополимерных форм высокой печати.

Tsutsa N.M. Forming of the photopolymer relief of the print forms from oligomers.

Dissertation for the scientific degree candidate of the technical sciences by the specialization 05.05.01 "The machines, aggregates and processes of polygraphic manufacture". The Ukrainian Academy of Print. Lvov. 1996.

The diffraction model of the forming of the high print photopolymer forms relief by taking into account the optical material characteristics as well the influence of the substance chemical and physical structure on the polymer photochemical forming process kinetics is researched in the work. The diffraction task is solved on the basis of the absorbed radiation coordinate-frequency distribution theory. By the method of dielectrical spectroscopy the formation of the π -electronic associates is fixed which determine the characteristics of the forming photopolymer including the operational ones (photosensitivity, UF-hardening kinetics, overmolecular formations dimensions). Some liquid composition on the basis of the malein acid dimetacrililoxiethyl ether for the producing of high print photopolymer forms are proposed.

Ключові слова: фотополімерна друкарська форма, друкарський рельєф, фотополімеризаційноздатна композиція, фотохімічне формування, показники заломлення і поглинання, дифракція, діелектрична проникливість, провідність.

Підписано до друку 26.02.96, формат 60*84/16
Обсяг 1 друк. арк. Зам 94, Тираж 100. Вевплатно.
Відруковано офсетним способом в учбово-експериментальній
друкарні Української академії друкарства
м. Львів, вул. Личаківська 3.

AB 34.197