

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ МОНОМЕРУ НА СВІТЛОЧУТЛИВІСТЬ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДРУКАРСЬКИХ ФОРМ ІЗ РІДКИХ ФОТО- ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ УПІ

Друкарські форми із рідких фотополімерних матеріалів УПІ все ширше застосовуються для друкування книжкової, етикетно-бланкової та іншої продукції завдяки простоті технологічного процесу і обладнання, доступності матеріалів, високій тиражостійкості та якості друкарських форм [6, 9].

В УПІ ім. Ів. Федорова створено ряд рідких композицій, здатних до фотополімеризації під впливом УФ-випромінювання, для виготовлення фотополімерних друкарських форм (ФДФ) різного технологічного призначення [1]. Більшість з цих композицій є трикомпонентними системами і містять в собі олігомер (найчастіше олігоєфіракрилат МДФ-2), мономер (метилметакрилат) і фотоініціатор (бензоїн або метиловий ефір бензоїну).

Сополімеризація мономерів з поліфункціональними сполуками часто використовується для надання сополімеру комплексу властивостей, характерних окремо лінійним чи тримірним полімерам.

Відомо [4, 5], що мономери акрилового ряду добре суміщаються і сополімеризуються з олігоєфіракрилатами. Мономер (метилметакрилат) дає змогу регулювати технологічно необхідну в'язкість композиції, здешевлювати її і відповідно з неї ФДФ.

Але мономер, сополімеризуючись з олігоєфіракрилатом, суттєво впливає на світлочутливість, фізико-механічні та фізико-хімічні властивості друкарських форм. Вплив метилметакрилату на ці показники композиції і ФДФ раніше не досліджувався.

У зв'язку з цим, ми провели такі дослідження для оптимізації рідких світлочутливих композицій.

Експериментальна частина. Досліджували композиції, які складаються з олігоєфіракрилату МДФ-2, метилового ефіру бензоїну (0,9 ваг. %) і мономеру — метилметакрилату, вміст якого в композиції змінювали в межах 10—60%.

Світлочутливість оцінювали методом одержання 12-польного сенситометричного клина за відомою методикою [7, 11]. Час, протягом якого утворюється поле певної товщини під впливом УФ-випромінювання, може бути критерієм оцінки світлочутливості рідких композицій.

Фізико-механічні властивості ФДФ вивчали за показниками: руйнуючого напруження при розтягу σ_p (кгс/мм), використовуючи мікророзривну машину конструкції ФМІ АН УРСР з записуючим пристроєм на базі потенціометра ЕПП-09; максимальної деформації при стиску ε_{\max} (%), визначеної за допомогою оптичного довжиноміра ИЗВ-1 (при навантаженні 30 кгс/см² протягом 10 хв);

мікротвердості H_μ (на мікротвердомірі ПМТ-3); ударній в'язкості a (кгс·см/см²) за Дінстатом, використовуючи маятниковий копер.

Перші три показники фізико-механічних властивостей входять у формулу С. Б. Ратнера [10]:

$$I \approx \frac{\mu}{\gamma \cdot \epsilon \cdot H},$$

яка виражає залежність між ними, коефіцієнтом тертя μ і стійкістю проти спрацьовування I полімерних матеріалів і виробів з них.

Ударна в'язкість a є важливим показником, що характеризує здатність матеріалу до опору динамічним навантаженням, яке має місце під час експлуатації друкарської форми.

Таким чином, аналіз цих показників дає важливу інформацію, яка дає змогу прогнозувати певною мірою тиражостійкість друкарських форм.

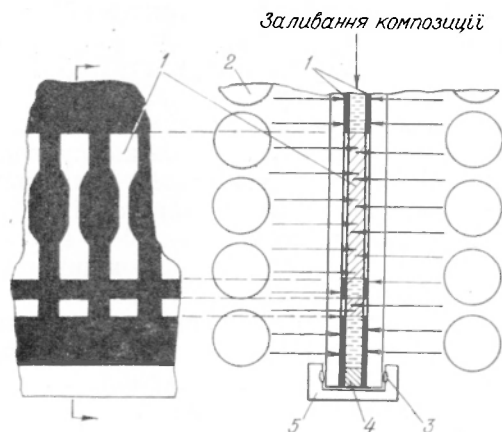


Рис. 1. Принципова схема виготовлення зразків для фізико-механічних досліджень у процесі фотополімеризації:

1 — негатив і контрнегатив, 2 — освітлювальна панель з лампами ЛУФ-80; 3 — камера пневмопритиску; 4 — обмежувач росту ФДФ; 5 — корпус формувально-копювальної рами

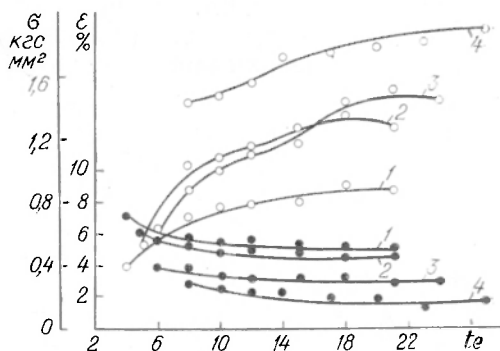
Для визначення σ_p використовували зразки — подвійні лопатки (ГОСТ 11262, тип V), а для досліджень ϵ_{\max} , H_μ і a — брусочки розміром 10×15 мм і товщиною 1,8 мм. Кількість зразків, необхідних для досліджень, визначали за методикою [2, 8].

Для одночасного одержання значної кількості високоякісних зразків ми виготовляли їх у процесі фотополімеризації (рис. 1), аналогічно до способу одержання ФДФ з рідких фотополімерних матеріалів, тобто шляхом одночасного експонування протягом 12 хв під лампами ЛУФ-80 через суміщені негатив і контрнегатив, на яких розміщено одночасно від 50 до 100 зображень зразків.

Обговорення результатів. Як видно з рис. 2 і 3, при збільшенні часу експонування t_e фізико-механічні показники зростають, після чого значення σ_p , ϵ_{\max} , a , H_μ дещо стабілізуються. Але при t_e , приблизно у два рази більшому від оптимального (при якому фізико-механічні властивості стабілізуються), наявне знову деяке зростання фізико-механічних показників.

Ці зміни фізико-механічних показників можна пояснити так. Зі збільшенням t_e первісний полімерний ланцюг перетворюється у все більше і більше розгалужену полімерну структуру, властивості якої, як і властивості реакційної системи, змінюються зі збільшенням ступеня розгалуженості. При цьому зменшується розчинність і плавкість полімеру, структурна в'язкість зростає. Реакційна система втрачає плинність і переходить в гелеподібний стан, а значення σ_r , H_μ , α збільшуються.

Рис. 2. Вплив концентрації метилметакрилату (1—10%; 2—20%; 3—30%; 4—40%) в композиції на руйнівне напруження при розтягу (○) і максимальну деформацію при стиску (●) ФДФ.



З розгалуженням зростає імовірність просторового екранування «підвішених» подвійних зв'язків і радикалів — носіїв ланцюга, що веде до зменшення величин констант швидкостей росту і обриву ланцюга для елементарних реакцій і разом зі зростанням в'язкості і гелеутворенням зумовлює перехід у дифузійну область реакцій обриву і росту ланцюга [4]. Тому спостерігається деяка постійність фізико-механічних властивостей.

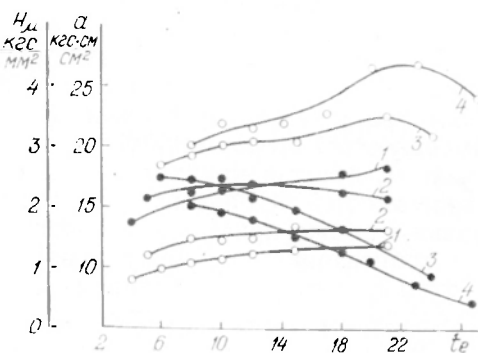


Рис. 3. Вплив концентрації метилметакрилату (1—10%; 2—20%; 3—30%; 4—40%) в композиції на мікротвердість (○) і ударну в'язкість (●) ФДФ.

При дальшому збільшенні t_e , який значно перевищує оптимальний, знову спостерігається деяке зростання показників міцності, викликане наступним перетворенням подвійних зв'язків і залишку мономера, що не прореагували, у стані, близькому за консистенцією до твердого тіла, в якому коефіцієнти дифузії зменшені на 7—10 порядків порівняно з вихідним значенням. Значна кількість

реагуючих груп — подвійних зв'язків і вільних радикалів вже прикріплені до тримірного каркасу хімічними зв'язками і стерично обмежені розгалуженнями тримірної структури, що і зумовлює реакційну здатність на глибоких стадіях фотохімічних перетворень в основному рухливістю і доступністю реагуючих груп і незначне підвищення показників міцності.

Як бачимо (рис. 4), збільшення концентрації мономеру в композиції зменшує її світлочутливість. Це видно по зростанню часу експонування, необхідного на утворення товщин фотополімерного шару, що імітують пробільні (0,9 мм) і друкуючі елементи ФДФ (1,8 мм) зі збільшенням вмісту мономеру.

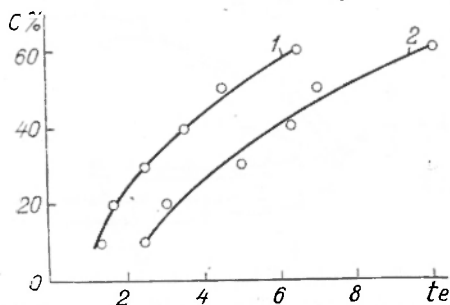


Рис. 4. Вплив концентрації метилметакрилату на швидкість утворення фотополімерного шару, імітуючого пробільні (1) і друкуючі (2) елементи ФДФ.

Більший вміст метилметакрилату також призводить (рис. 2 і 3) до зростання руйнівного напруження при розтягу, мікротвердості та одночасного зменшення деформаційних властивостей, ударної в'язкості, що свідчить про утворення жорсткого полімеру.

Збільшення частки мономеру у полімеризаційній системі приводить до зменшення густоти зшивання сополімеру за рахунок зменшення кількості зшиваючого агента — олігоефіракрилата. Сополімер все більше наближається до властивостей лінійного продукту полімеризації досліджуваного мономеру — поліметилметакрилату з характерним для нього комплексом фізико-механічних властивостей — значною жорсткістю, твердістю, крихкістю. Поряд зі зростанням σ_p , H_u при концентрації мономеру в композиції, яка дорівнює 30—40%, різко зменшуються деформаційні властивості і меншою мірою ударна в'язкість, зростає крихкість форм. Така втрата пружно-еластичних властивостей ФДФ небажана, оскільки вона погіршує умови приправки і зможе призвести до зменшення тиражостійкості. Збільшення концентрації мономеру понад 40% недоцільне, оскільки різко зменшується світлочутливість композиції, що призводить до зростання часу на виготовлення ФДФ. Крім того, значне зменшення при цьому в'язкості композиції створює певні технологічні труднощі, пов'язані з герметизацією формувально-копіювальної рами.

Однак підвищена жорсткість ФДФ, виготовлених з рідких фотополімерних матеріалів УПП з вмістом мономеру 30—40%, може бути корисною для виготовлення форм, призначених для матрицювання або плоских форм-штампів для друкування на палітурних сторінках і корінцях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авторское свидетельство СССР № 255773.— «Открытия, изобретения, промышленные образцы и товарные знаки», 1969, № 33.
2. Айвазян С. А. Статистическое исследование зависимостей. М., «Металлургия», 1968.
3. Бартнев Г. М., Лаврентьев В. В. Трение и износ полимеров. Л., «Химия», 1972.
4. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М., «Наука», 1967.
5. Берлин А. А. и др. Свойства сополимеров метилметакрилата с олигоэфиракрилатами.— «Пластические массы», 1971, № 1.
6. Бернацек В. В., Лазаренко Э. Т. Фотомономеры и печатные формы из них. Ч. 1, 2. М., «Книга», 1974.
7. Лазаренко Э. Т. и др. Влияние фотосенсибилизатора в фотомономере на качество печатных форм.— «Полиграфия», 1975, № 1.
8. Линник Ю. В. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений. М., Физматгиз, 1958.
9. Мервинский Р. И., Лазаренко Э. Т., Рязанов В. И. Изготовление и применение печатных форм из фотомономеров. М., «Книга», 1975.
10. Ратнер С. Б., Фарберова И. И. Влияние состава пластмасс на их износостойкость.— «Пластические массы», 1967, № 1.
11. König W., Trauzeddel R., Lasarenko E. Spektrometrische und kinetische Untersuchungen ungesättigter Polyester für die Druckformenherstellung.— «Papier und Druck», 1974, N 10.

R. I. MERVINSKY, E. T. LAZARENKO, A. R. TISHCHENKO

INFLUENCE OF THE MONOMER CONCENTRATION ON LIGHT-SENSITIVITY AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF THE PRINTING FORMS OF PHOTOMONOMERS OF UPI (UKRAINIAN POLYGRAPHICAL INSTITUTE)

Summary

The article deals with some problems of the effect of monomer concentration-methyl methacrylate-in the photopolymerized composition on the basis of oleagephir crylate on its light-sensitivity and main physical-mechanical properties of printing forms. It has been stated that the increased content of monomer causes the decrease of lightsensitivity, shock viscosity and deformation and the increase of destroying tension in the processes of expansion and microhardness.