

ФОТОПОЛІМЕРНІ ДРУКАРСЬКІ ФОРМИ НА ОСНОВІ З АДГЕЗІЙНО-ПРОТИОРЕОЛЬНИМ ШАРОМ

Форми з рідких фотополімеризуючих матеріалів (РФПМ), як правило, виготовляють на полімерній або металевій основах. При застосуванні металевих підкладок поряд з механічним можна використовувати магнітний метод кріплення. Це виключає ряд технологічних операцій по підготовці форми до друку, дає змогу продукувати повноформатні фотополімерні друкарські форми (ФДФ) в РФПМ для книжково-журнальної продукції, яка виготовляється методом високого ротаційного та офсетного друку [8; 10]. На швидкісних ротаційних машинах крім багатоциклічних навантажень форма піддається ще й деформації згину.

Для забезпечення стійкості друкуючих елементів (ДЕ) на основі металеві підкладки покривають проміжним адгезійним шаром, який повинен мати високі адгезійні властивості до металу та фотополімеру, характеризуватись певними фізико-механічними показниками, що зумовило б його опір до навантажень друкарського процесу.

Адгезійно-протиореольні шари на металевих підкладках для РФПМ розробляли в галузевій лабораторії УПІ ім. Ів. Федорова [1] та в УНДІПі [2]. Адгезиви в основному на епоксидних смолах і їх модифікаціях.

У КФ ВНДІполіграфії розроблена рецептура і технологія виготовлення основи ПАФ-1, яка представляє собою металеву підкладку зі спеціально підбраною фарбою, покритою розчином ненасиченого епоксидного з'єднання й олігомерного поліізоціанату в органічному розчиннику [3]. Така конструкція забезпечує оптимальне відбивання УФ-променів від основи у процесі виготовлення форм та всі необхідні друкарсько-технічні властивості ФДФ [9].

Завдання нашого дослідження — вивчити структуру адгезійного покриття, механізм його затвердіння та взаємозв'язок властивостей адгезійного шару з РФПМ у процесі формування ДЕ.

Методика експерименту. Конверсію функціональних груп визначали розрахунком ІЧ-спектрів поглинання адгезійних шарів, одержаних на різних стадіях затвердіння у зонах $1600 \dots 1660 \text{ см}^{-1}$ (смуга поглинання валентних коливань подвійних зв'язків) і $2220 \dots 2230 \text{ см}^{-1}$ (смуга поглинання ізоціанатних груп).

Температуру склування адгезійного покриття оцінювали за $1/2$ інкременту теплоємності (C_p), вимірювання якої проводили у температурному інтервалі $263 \dots 323 \text{ К}$ на сканувальному калориметрі при швидкості нагрівання $33 \cdot 10^{-3} \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$.

Теплоємність шукали за допомогою рівняння [7]

$$mC_p = K \frac{\Delta T}{v} - h, \quad (1)$$

де m — маса зразка, кг; v — швидкість нагрівання, $K \cdot c^{-1}$; ΔT — різниця температур на оболонках приладу, K ; K, h — коефіцієнти калібровки.

Гель-фракцію полімерного покриття визначали екстрагуванням подрібнених зразків парами ацетону в апараті Сокслета, а фізико-механічні властивості ФДФ — на плівкових зразках, одержаних опромінюванням РФПМ між двома скельцями розміром $(5 \times 0, 5 \times 0,1) \cdot 10^{-2}$ м. Межу міцності та відносне видовження при розриві вимірювали на машині МРС—500. Адгезійну міцність утримання ДЕ на основі оцінювали за методикою з праці [5]. З РФПМ на основі олігоефірмалеїнатової композиції з різною кількістю стиrolу формували 20 ДЕ площею від 0,89 до $4,86 \cdot 10^{-6}$ м².

Обговорення результатів. Міцний зв'язок між адгезивом і ДЕ можливий тоді, коли він здійснюється за допомогою не лише фізичних, але й хімічних зв'язків. Це може реалізуватись у випадку, коли до складу адгезійного шару і РФПМ входять сполуки, здатні взаємодіяти між собою. Рецептuru адгезиву вибирали так, щоб його полімерна структура будувалась за принципом взаємодоповнюючих сіток, а повне затвердіння відбувалось у дві стадії.

Первинне затвердіння запропонованого адгезиву відбувається протягом декількох хвилин при температурі 310 К, що здійснюється одночасно з процесом виготовлення основи [3]. При цьому отримують нелипке на поверхні покриття, і основа готова для виготовлення ФДФ. З ІЧ-спектрів видно, що первинний процес утворення сітки полімеру проходить в основному за рахунок конверсії ізоціанатних груп: повне зникнення смуги 2270 см^{-1} і часткове перетворення (на 20...30%) подвійних зв'язків. Міцність гель-фракції таких шарів не перевищує 70%, що є також доказом незавершеності процесу затвердіння.

Значний стрибок теплоємності (рис. 1, крива 1) від 243 до 325 К одержаного полімеру при певному затвердінні свідчить про те, що на першій стадії твердіння створюється рідкозшита сітчаста структура, тобто полімерна желатина, в каркасі якої заморожені сегменти ланцюга з ненасиченими зв'язками. Подальша конверсія $C=C$ зв'язків ускладнена, оскільки у нормальних умовах рухомість молекулярних сегментів у полімерній матриці обмежена.

Повне затвердіння адгезійного шару відбувається безпосередньо при виготовленні друкарської форми з РФПМ. У процесі контакту між поверхнею основи і РФПМ низькомолекулярний мономер дифундує вглиб адгезійного шару, внаслідок чого розпушується попередньо створена структура і ділянки полімерного ланцюга стають більш рухомими. Під дією УФ-випромінювання вступають у реакцію полімеризації непрореаговані $C=C$ зв'язки і відбувається прищеплення компонентів РФПМ по цих групах. Із результатів ІЧ-спектроскопії видно, що відбувається повна конверсія подвійних зв'язків, зникає смуга валентних коливань $C=C$ груп в зоні 1645 см^{-1} . Міцність гель-фракцій покриття сягає 90...92%, що свідчить про майже повне проходження

структурування. При цьому спостерігається різке звуження меж теплоємності при розкльованні від 81 К (рис. 1, крива 1) до 20 К (рис. 1, крива 2) та збільшення температури скльовання порівняно з першою стадією затвердіння на 10 К. Це свідчить про створення густозшитого полімеру та відміну в структурі після першої і другої стадії затвердіння адгезиву.

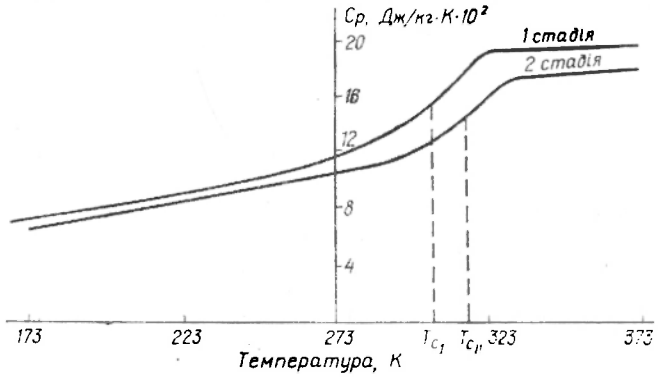


Рис. 1. Температурна залежність теплоємності полімерів, одержаних на першій (1) і на другій (2) стадіях затвердіння.

При зміні змісту стиролу в композиції від 0 до 15% характеристична крива адгезійної міцності ДЕ на основі має явно виражений максимум (рис. 2, крива 1). Тобто ріст концентрації мономеру в РФПМ дає змогу більш успішно провести прищеплення фотополімеризаційної системи до адгезиву. Збільшення мономеру призводить до зміцнення ФДФ (рис. 2, крива 2) та зниження її еластичності (рис. 2, крива 3). При концентрації мономеру вище оптимального крихкість ФДФ зростає в такій мірі,

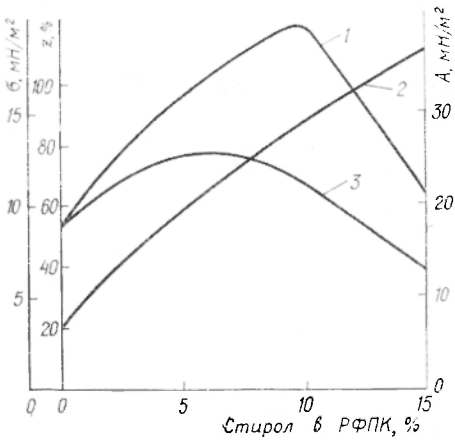


Рис. 2. Зміна адгезійної міцності фотополімерних ДЕ до основи (1), меж міцності (2) і відносного подовження (3) від концентрації стиролу в РФПМ.

що опір зсуву ДЕ різко зменшується. Відбувається сколювання ДЕ, тобто когезійне руйнування ФПШ. Тому для успішного використання ФДФ слід враховувати оптимальний вибір кількісного складу компонентів з урахуванням властивостей фотополімеризуючого матеріалу й основи.

Як бачимо (рис. 3, криві 1—4), розроблений адгезійний шар забезпечує максимальну стійкість навіть невеликих, що стоять окремо, ДЕ. Зниження адгезійної стійкості з ростом площі контакту ДЕ з основою, мабуть, пов'язано з масштабним ефектом міцності [4; 6].

Основу ПАФ-1 можна використовувати для виготовлення ФДФ з РФПМ. Хімічна взаємодія між РФПМ і адгезійним шаром за-

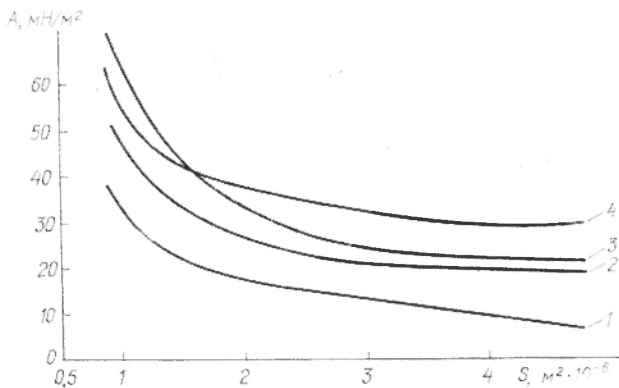


Рис. 3. Залежність адгезійної міцності ДЕ до основи від площі ДЕ при зміні концентрації стиrolу в РФПМ (1—4 — відповідно 0; 5; 7; 10%).

безпечує необхідну стійкість ДЕ. Висока адгезія мілких ДЕ дає змогу виготовляти штрихові та растрові ФДФ для різноманітної продукції плоскодрукуючих і ротаційних машин високого друку, а також ротаційних машин високого офсетного друку навіть з малим діаметром формного циліндра.

Список літератури: 1. А. с. 822135 (СРСР). Адгезионно-противоореольный слой / В. Г. Сясюк, Э. Т. Лазаренко, Я. А. Овдиенко и др. — Опубл. в Б. И., 1981, № 14. 2. А. с. 892405 (СРСР). Адгезионная композиция для изготовления металлической подложки фотополимерных печатных форм / В. С. Шур, А. Ф. Останчук. — Опубл. в Б. И., 1981, № 47. 3. А. с. 934439 (СРСР). Подложка для фотополимерных печатных форм / В. Г. Матюшова, Л. И. Мартынюк, В. М. Трёмут. — Опубл. в Б. И., 1982, № 21. 4. *Бартенев Г. М., Маринина В. Г.* О влиянии масштабного фактора и температуры на адгезионную прочность полимера к стеклу. — Высокомолекулярные соединения, 1961, № 5, с. 783—786. 5. *Белицкий О. С., Вайнер А. В.* К вопросу определения качества фотополимерных пластин. — Полиграфия, 1976, № 10, с. 29—30. 6. *Березников В. В., Криушная Б. А.* Масштабный эффект и статическая теория прочности полимерных покрытий. — Механика полимера, 1968, № 5, с. 839—841. 7. *Волькенштейн М. В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. — 446 с. 8. *Давыдов И. А., Коссе А. А.* Полимерные печатные формы. — М.: Книга, 1982. — 168 с. 9. *Мартынюк Л. И., Розум О. Ф., Матюшова В. Г.* и др. Противоореольные свойства подложек для фотополимерных печатных форм. — Полиграфия, 1983, № 2, с. 17—18. 10. *Раговская А., Лазарев С.* Утилизация отходов производства фотополимерных форм. — Полиграфия, 1981, № 6, с. 29.

Stages of adhesion layer hardening of printing areas of liquid photopolymer plates have been studied in this paper.

Стаття надійшла до редколегії 15. 04. 84