

ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ ГНУЧКИХ ФОТОПОЛІМЕРНИХ ДРУКАРСЬКИХ ФОРМ УПІ¹

Існуючі засоби виготовлення форм високого та типоофсетного друку трудомісткі, вимагають застосування кольорових металів (свинцевих, цинкових та магнієвих сплавів) та токсичних матеріалів. Металеві рельєфні друкарські форми мають велику вагу, що ускладнює конструкцію друкарських машин; характеризуються низькими механічними властивостями, що приводить до швидкого зносу таких форм і потребує введення додаткових технологічних операцій по виготовленню форм-дублікатів, застосування яких ускладнює та підвищує вартість виготовлення друкованої продукції. Технологічні процеси виготовлення рельєфних друкарських форм відмінні для текстових та ілюстраційних елементів друкованих видань, а недоліки в точності таких форм і інші фактори обумовлюють необхідність виконання складної та трудомісткої операції — приправки.

Більшу частину цих недоліків можна уникнути при використанні друкарських форм, виготовлених з синтетичних світлочутливих матеріалів — фотополімерних друкарських форм (ФДФ). Синтетичні матеріали, засоби надання їм чутливості до дії світла, технологічний процес виготовлення ФДФ та їх властивості широко висвітлені в вітчизняній та зарубіжній літературі, а також у патентах США, Англії, ФРН.

Для виготовлення ФДФ досить широко використовуються поліаміди. Цей клас полімерів характеризується здатністю утворювати поперечні зв'язки (зшиватися) під дією різних випромінювань (γ-променів, рентгенівського, ультрафіолетового), що використовується іноді спеціально для зменшення розчинності та збільшення температури плавлення поліамідів. Перетворення поліамідів у нерозчинні та неплавкі триміри при опромінуванні або термообробці легко здійснюється, якщо додати деяку кількість сполук, що мають дві або більше функціональні групи. При обробці поліамідів, які мають в молекулі подвійні зв'язки, — внаслідок полімеризації цих зв'язків; при обробці метилольних похідних поліамідів — внаслідок відщеплення рухомого атому водню амідної групи; при обробці поліамідів хромовими солями, діізоціанатами, формальдегідом і т. п. [1].

Виготовлення ФДФ на основі поліамідів може бути здійснене, якщо використовувати різні види поліамідів — ненасичені поліаміди із стільбенгрупами, ненасичені поліаміди, одержані етерифікацією N-алкокси-

¹ В експериментальному дослідженні брали участь студенти, тепер інженерно-технологи С. О. Мосеева, І. В. Малініна, А. О. Собчук, Я. В. Андрусів, Т. А. Рашковська, А. Й. Дроздова, Л. А. Трохаліна, Ю. Н. Хорунжий, С. А. Хорунжа та М. Т. Назаренко.

метилольних похідних, лінійні змішані поліаміди та їх метилольні похідні — шляхом різних методів надання їм чутливості до дії світла (світлове дублення або фотополімерізаційне зшивання).

Поліаміди в залежності від використання в їх синтезі поліамідоутворюючих агентів можуть бути розчинені у різних розчинниках. Так, сополіконденсати триглікольдіамінадіпінату та гексаметилендіамінадіпінату розчиняються у воді [2]; поліаміди з карбоксильними групами, одержані з N-(карбоксіалкил)-діамінів, розчиняються в 5%-ному NaOH [3]; поліаміди, одержані при обробці полікапроаміду формальдегідом та ортокрезолсульфоною кислотою, також розчиняються в слабких лужних розчинах [4]; змішані поліаміди, одержувані з АГ-солі та ϵ -капролактаму (смола «54») — АГ-, СГ-солей і ϵ -капролактаму (смола «548») — розчиняються у спиртах і спирто-водних сумішах [1].

Поліаміди мають невелику питому вагу, високе значення питомої в'язкості, еластичні та стійкі до циклічних і динамічних навантажень, становлять собою добрий антифрикційний матеріал, стійкі до дії углеводнів, нафтопродуктів.

Слід відмітити також доступність сировинної бази, відносно дешевищу, широку розповсюдженість поліамідів, перспективність їх з точки зору зростання випуску, асортименту, зниження вартості.

Поліаміди та їх властивості достатньо вивчені, хімічні підприємства виготовляють поліамідні плівки, що відкриває реальні можливості для виробництва фотополімерних пластин централізовано.

Таким чином, поліаміди є таким класом синтетичних матеріалів, що за своїми хімічними, фізико-хімічними, фізико-механічними та ін. властивостями можна використовувати як вихідний матеріал для виготовлення ФДФ.

За методом виготовлення ФДФ, який розроблений колективом співробітників Українського поліграфічного інституту ім. Ів. Федорова (над винайденням матеріалів та розробкою технологічного процесу колектив УПІ працює з 1958 р.), у склад ФПК входять поліамідні смоли «54» або «548» (30%-ний розчин у етиловому спирті), акрилова сполука (наприклад, акрилова кислота діакрилатдіетиленгліколю), ініціатори фотополімерізації (наприклад, перекис бензоїлу), фотосенсибілізатори (наприклад, бензоїн), стабілізатори (наприклад, гідрохінон) [5].

У даній статті наведені деякі результати дослідження ступеня перетворення, термомеханічних властивостей та кількісних показників якості ФДФ, одержаних з двох із досліджуваних систем (ФПК-VI: 54 смола, акрилова кислота, діакрилатдіетиленгліколю, перекис бензоїлу, бензоїн; ФПК-VI-а, той же склад з додатком гідрохінону).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Фотополімеризовані (ФП) пластини виготовлялись з вищевказаних ФПК методом поливу з розчину на експериментальній поливочній установці двох товщин: $0,5 \pm 0,03$ мм (для вивчення впливу часу експонування на ступінь фотохімічних перетворень і для вивчення термомеханічних характеристик) та $1,0 \pm 0,03$ мм (при виготовленні кліше для виробничих випробувань). Визначали товщину ФП пластин на «ЗВ-1».

Для вивчення ступеня перетворень в товщі ФП пластин при зміні часу експонування зразки експонувались в спеціальній копіювальній рамці з плівковим (поліетилен ТТУ МХП 4430-55, товщина 0,035 мм) покриттям, повітряним та водяним охолодженням [6] під двома лампами ПРК-7 на віддалі 400 мм. Відрахування кількості світлової енергії здійснювалось експозиметром АЕ-58 в імпульсах та перекладалось у хвилини експонування.

У зв'язку з тим, що полімер з сітчастою або просторово-сітчастою структурою (зшитий) принципово нерозчинний, критерієм характеристики глибини перетворень прийнята кількісна величина — наявність у зразках нерозчинної фракції (гелю) g , яка визначається так:

$$g = \frac{P_2}{P_1} \cdot 100\%$$

де P_1 — первинна вага взірця, мг;

P_2 — нерозчинна частина взірця, мг.

Визначення здійснювалось за методикою [7] в термостатованій комірці ($30 \pm 0,5^\circ\text{C}$) в 20%-ному розчині NH_4CNS , в 60%-ному синтетичному етиловому спирті. За знайденим значенням g визначався середній коефіцієнт зшивання $\bar{\delta}$ [8, 9]:

$$\bar{\delta} = \frac{2}{g} \left(\frac{1}{\sqrt{1-g}} - 1 \right),$$

де g — гель, %.

Графіки, що характеризують вплив часу експонування T_e (хвилин) на ступінь перетворень — вміст гелю g та середній коефіцієнт зшивання $\bar{\delta}$, — зображені на рис. 1, а і рис. 1, б.

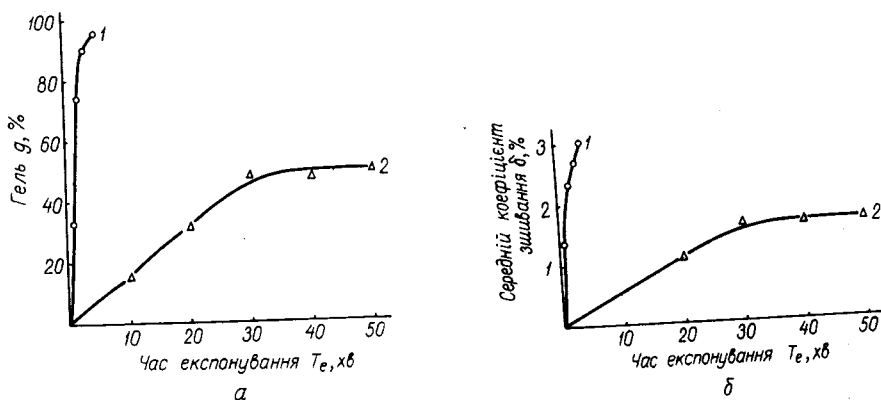


Рис. 1. Вплив часу експонування T_e фотополімеризуючих пластин на глибину перетворень.

а — утворення нерозчинної фракції гелю g ; б — середній коефіцієнт зшивання $\bar{\delta}$; 1 — фотополімеризована пластинка з ФПК VI; 2 — фотополімеризована пластинка з ФПК VI-а.

Оскільки зшитий полімер, який має сітчасту або просторово-сітчасту структуру, втрачає здатність плавитися, критерієм стійкості полімеру до температурної обробки, тобто до здатності його піддаватись обробці при високих температурах (калдруванню, вальцюванню, пресуванню і т. п.), може служити термомеханічна характеристика, яка визначається кривою в системі координат: відносна деформація ϵ (%) взірця полімеру при постійному навантаженні σ ($\text{кг}/\text{см}^2$) — температура T ($^\circ\text{C}$). Термомеханічна характеристика може служити також критерієм визначення здатності полімеру до зшивання, визначення температури початку утворення поперечних зв'язків і повного зшивання, швидкості росту поперечних зв'язків і впливу на неї різних речовин [10].

Вказана залежність $\epsilon(\%) = T(^\circ\text{C})$ при $\sigma = \text{const}$ визначалась на модернізованому вертикальному оптичному довгомірі ИЗВ-2², в основі якого (рис. 2, а) розміщена спеціально виготовлена термокамера 2. Це пустотілий металічний циліндр, в якому міститься робочий циліндр 3,

² Модернізація приладу здійснена В. І. Зеленським, Е. Т. Лазаренко, Я. С. Маруняком, В. І. Ющиком.

у який між двома притертими один до другого пуансонами 4 вміщується зразок полімеру 5. Зовнішній циліндр камери 2 за допомогою двох штуцерів 6 з'єднано гумовими шлангами з насосом термостату ТС-24, заповненого дифузійним маслом Д-1А. Контроль температури здійснювався за допомогою термопари ХК 7, спай якої розміщено якомога ближче до зразка полімеру, а холодні кінці через термокомпенсатор підключені до потенціометра постійного струму.

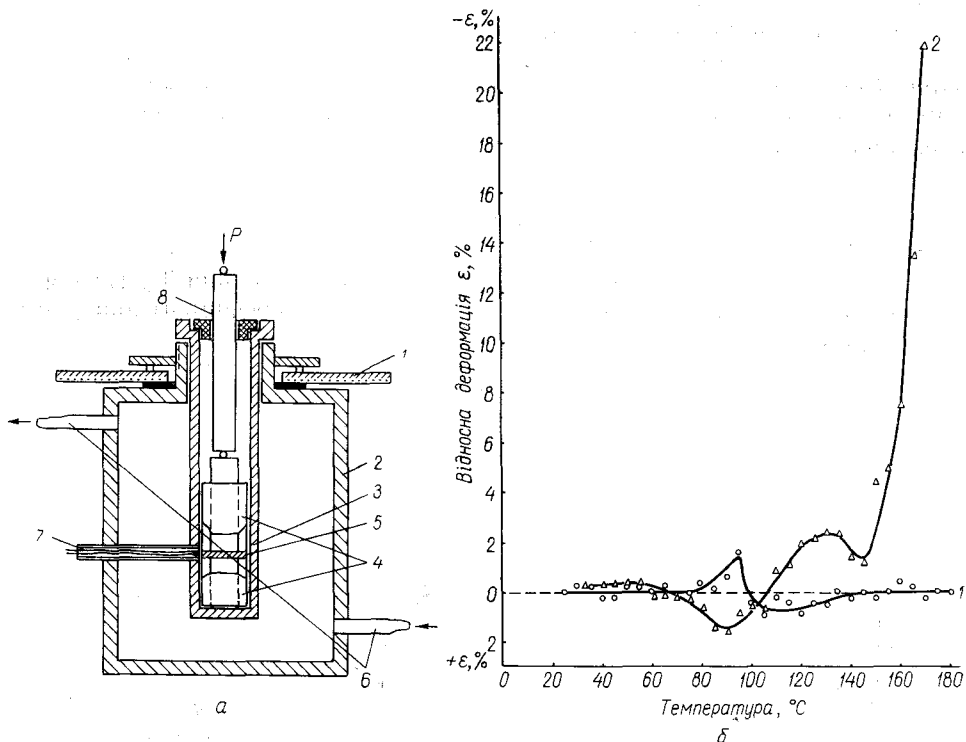


Рис. 2. Термомеханічні характеристики фотополімеризованих пластин.

а — принципова схема термокамери до ІЗВ-2; б — термомеханічні характеристики фотополімеризованих пластин; 1 — фотополімеризована пластинка з ФПК VI, 2 — фотополімеризована пластинка з ФПК VI-а.

Вимірювання абсолютної деформації візця (площа пуансону $S = 3,59 \text{ мм}^2$, при $\sigma = 5 \text{ кг/см}^2$) при змінній температурі здійснювалось за допомогою власної вимірювальної системи ІЗВ-2 (точність $\pm 0,001 \text{ мм}$), з'єднаної з придавлюючим пуансоном за допомогою стержня 8. Перед проведенням експериментів було здійснено тарування термопари ХК і визначені власні деформації приладу. На рис. 2, б зображені термомеханічні криві для ФПК, що вивчались.

Для визначення кількісних показників якості ФДФ (вимірювали кут в основі друкарського елемента в градусах, глибину пробілів різної ширини — мкм , роздільну здатність — лін/см та виділяючу здатність — мкм) ФП пластини експонувалися під модельною негативною фотоформою УПІ [11] ртутно-кварцевими лампами у вакуумній копіювальній рамці на протязі 5 хв (ФПК VI) та 30 хв (ФПК VI-а). Час експонування було встановлено на основі попереднього вивчення.

Розчинення пробілів ФДФ здійснювалось в 20%-ному розчині NH_4CNS у 60%-ному синтетичному етиловому спирті в ультразвуковій ванні [12, 13] на протязі 1,5—2 хв при такому режимі роботи ультразвукового генератора УЗГ-1,5: струм анода — 0,75 а, струм сітки — 10 ма, струм поляризації — 11 а. Температура розчинника — $30 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Визначення глибини пробілів та характеру профіля друкарських

елементів ФДФ здійснювалось на проекторі ПБ-1 при 50-кратному збільшенні (точність відрахунку $\pm 0,003$ мм), а роздільної та виділяючої здатності — за допомогою мікроскопів МБС-1 та МИР-12.

В таблиці наведені відповідні кількісні показники якості ФДФ (ФПК VI і ФПК VI-а), а також відповідні величини цих показників для магнієвого кліше (виготовлене співробітниками лабораторії формних процесів УНДІППу) у відповідності з вимогами технологічних інструкцій та відомими літературними даними.

Деякі кількісні показники якості ФДФ

Показник якості	Одиниця вимірювання	Вимоги технологічних інструкцій. Літературні відомості	Фотополімерні друкарські форми УПІ		Магнієве кліше
			ФПК VI	ФПК VI-а	
Глибина в пробілах шириною: 12 мм	мкм	800—1000 (15)	на всю товщу	на всю товщу	790
1,25 мм		300—450 (15)	520	510	460
0,1 мм		40 (15)	85	75	70
Кут в основі друкарського елемента	град	Форма профілю повинна бути конусовидною [15]; кут в основі друкарського елемента: 80—85° [16] або 63,4—76° [17]	60—70	70—80	80—85
Виділяюча здатність	мкм	ФДФ з «Дайкриду» (Дюпон, США)—120 мм	50	50	50 (18)
		Однопроцесне травлення на магнієвому сплаві—50 мкм; біметалеві офсетні форми—40—45 мкм [18]	50	50	50 (18)
Роздільна здатність	ліній/см	Не менш 120—150 ліній/см (для виготовлення кліше з застосуванням високолінійних растрів)	понад 150	понад 150	150

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

З рис. 1, а видно, що більш високе значення g при меншому T_e досягається у ФП з ФПК VI (при $T_e = 5$ хв; $g = 96\%$), а для ФП з ФПК VI-а характерний відносно невисокий ступінь перетворень (при $T_e = 30; 40; 50$ хв, $g \approx 55\%$), що пояснюється обривом зростаючих (поперечно зшиваючих) ланцюгів у результаті введення до складу цієї ФПК інгібітора полімеризації [14].

Рис. 1, б показує, що середній коефіцієнт зшивання $\bar{\delta}$ для ФПК VI-а не досягає такого високого значення, як у ФПК VI, але $\bar{\delta} > 1$, що свідчить про можливість розділення двох фракцій: розчинної та нерозчинної [8], про можливість одержання ФДФ на основі цієї ФПК, причому значення оптимального часу експонування збільшується, але одержувані кількісні показники якості задовольняють існуючим вимогам до друкарських форм.

З рис. 1, а, б видно, що при збільшенні часу експонування T_e вміст g та величина δ в обох ФПК наближуються до деякої границі. Це пов'язане з тим, що у поліамідів при поглинанні випромінювання одночасно проходять зшивання макромолекул полімеру та деструкція головного ланцюга [1, 8].

ФПК VI, як це видно з наведеного вище, більш світлочутлива композиція. Однак, як видно з рис. 2, б, ФП з ФПК VI не мають достатньої термостійкості, а це значить, що такі ФПК не можна обробляти при високих температурах, про що свідчить втрата здатності ФП деформуватися при температурах вище 90°C , що пов'язане з перетворенням композиції в неплавкий полімер сітчастої або просторово-сітчастої структури.

Невеликий пік на термомеханічній кривій ФПК VI при температурі $90\text{—}95^\circ$ пояснюється, можливо, розпадом ініціатора полімеризації, утворенням вільних радикалів, які переводять поліамід та ненасичені сполуки (акрилова кислота, діакрилатдіетиленгліколю) в активний стан, розпочинаючи зріст ланцюгів з послідовним зшиванням макромолекул поліаміду [10, 14], що і приводить до припинення переходу полімеру у високоеластичний стан.

Термомеханічна крива для ФПК VI-а (крива 2 на рис. 2, б) має два перегини, які відповідають галузям стеклування ($T_{ст} = 80\text{—}100^\circ\text{C}$) та текучості ($T_{т} = 140\text{—}150^\circ\text{C}$), що свідчить про відсутність утворення зшитої структури до температури плавлення. Така зміна термомеханічної характеристики, яка дає можливість стверджувати здатність ФПК VI-а оброблятися при високих температурах — каландруватися, вальцюватися, пресуватися, пов'язана з інгібуванням процесу термолімеризації гідрохіноном [10, 14].

З таблиці видно, що ФДФ з ФПК VI та ФПК VI-а мають кількісні показники якості, що відповідають вимогам технологічних інструкцій та літературним даним і співставлені з кількісними показниками якості кліше, яке виготовлене на магнієвому сплаві способом однопроцесного емульсійного травлення.

Таким чином, результати експериментів з ФДФ УПІ дозволяють стверджувати можливість регулювати світлочутливість, термостійкість ФП пластин зміною складу ФПК, можливість виготовлення ФДФ з кількісними показниками якості, які можна співставляти з одним із сучасних способів виготовлення друкарських форм — однопроцесним емульсійним травленням магнієвих кліше. Вони свідчать також про низьку трудомісткість виготовлення ФДФ (час експонування — 5 хв, час розчинення пробілів — 2,5 хв при накладанні на розчин ультразвукового поля), про високу тиражостійкість цих форм.

ЛІТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. Ф. Фрунзе. Синтетические гетероцепные полиамиды. Изд-во АН СССР, М., 1962.
2. Патент НДР № 5077, 1954.
3. М. И. Богданов, С. Н. Харьков, И. А. Спирина, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич. Синтез и свойства полиамидов с карбоксильными группами. «Высокополимерные соединения», т. VII, № 5, 1965.
4. Карко. J. Bull. Acad. polon. sci., Ser. sci. chim., XII, N 2, 1964.
5. Б. В. Коваленко, Ю. П. Яхимович, М. А. Соколова, А. И. Гукевич, А. М. Зуб, Э. Т. Лазаренко, Д. Д. Лазебник, Я. С. Маруняк, Е. Д. Николайчук, В. Д. Потапенко. Способ получения пластин из полимеров. Авт. св. СССР № 171580, 3.V 1962.
6. Б. В. Коваленко, Е. Д. Николайчук. Гибкие фотополимерные печатные формы УПИ. «Полиграфия и издательское дело», № 1, Львів, 1964.
7. В. Н. Цветков, М. П. Воронина, Л. М. Кураченкова, Н. А. Соколова. Разработка метода оценки технологических свойств поливинилхлоридных смол по максимальной скорости растворения в циклогексаноне. «Пластические массы», 1964, № 8.

8. А. Чарлзби. Ядерные излучения и полимеры. ИЛ, М., 1962.
9. Цянь Бао-гун, Чжан Пин-чен, Хоу Ен-шан. Сшивание полиэтилена под действием ультрафиолетового света в присутствии сенсibilizаторов. «Высокомолекулярные соединения», т. I, вып. 4, 1959.
10. А. А. Тагер. Физико-химия полимеров. Госхимиздат, М., 1963.
11. Б. В. Коваленко, Э. Т. Лазаренко, Н. А. Прядко, Ю. П. Якимович. Мера для определения разрешающей способности. Экспресс-информация, УПИ, 1962.
12. Э. Т. Лазаренко, Я. С. Маруняк. Исследование скорости растворения неосвещенных участков фотополимерных пластин. «Полиграфия и издательское дело», № 1, Львів, 1964.
13. Б. В. Коваленко, В. А. Дудяк, Я. С. Маруняк, Э. Т. Лазаренко и др. Способ изготовления печатных форм. Авт. свид. СССР № 167893, 1963.
14. В. В. Коршак. Методы высокомолекулярной органической химии, т. I, Изд-во АН СССР, М., 1953.
15. Технологические инструкции по фотоцинкографским процессам. ВНИИПП, изд-во «Искусство», М., 1963.
16. В. Д. Глушко, В. М. Тремут, М. Д. Химко, З. В. Бабяк. Методика оценки качества клише, вытравленных эмульсионным способом. «Полиграфическое производство», 1962, № 4.
17. Патент США № 2791504, 1957.
18. Л. Н. Петров. Разрешающая и выделяющая способности процесса эмульсионного травления. «Полиграфическое производство», 1963, № 4.

S. V. ANISIMOVA, V. A. DUDYAK, B. V. KOVALENKO,
E. T. LASARENKO, I. S. MARUNYAK

SOME PROPERTIES OF THE FLEXIBLE PHOTOPOLYMER PRINTING FORMS OF THE UKRAINIAN POLYGRAPHIC INSTITUTE

Summary

One has learned the degree of the photochemical transformations, termomechanical properties of the photopolymerizing plates and the quality of the photopolymer printing forms; it is found that the structure of the photopolymerizing composition influences upon these properties.
