

Т.І. Онищенко

**ВПЛИВ БУДОВИ МЕТАКРИЛОВИХ  
ОЛІГОМЕРІВ І МОНОМЕРІВ НА ВЕЛИЧИНУ  
ВОДОПОГЛИНАННЯ ФОТООТВЕРДЖЕНИХ  
МАТЕРІАЛІВ, ВИКОРИСТОВУВАНИХ ДЛЯ  
ВИГОТОВЛЕННЯ ОФДФ**

Важливе значення для збільшення кількості і поліпшення якості продукції мають удосконалення плоского друку, подальший ріст продуктивності його формних і друкарських процесів, у тому числі із застосуванням нових синтетичних і особливо рідких фотополімеризаційноздатних матеріалів (РФМ) і нетрудомістких, малоенергетичних, маловідходних технологічних процесів отримання й експлуатації офсетних фотополімерних друкарських форм (ОФДФ). Використання РФМ для одержання ОФДФ малотиражного бланкового плоского офсетного друку викликає потребу у створенні не тільки формних матеріалів і принципово нового обладнання для виготовлення форм, але й у дослідженні та удосконаленні умов їх експлуатації в друкарському процесі.

У технології виготовлення ОФДФ дуже важливим є використання води для розчинення РФМ. Це гарантує економічне, екологічне та якісне очищення пробілів ОФДФ від РФМ. Разом з тим, подальша експлуатація ОФДФ з універсальних РФМ повинна забезпечувати необхідні експлуатаційні фізико-механічні і фізико-хімічні властивості ОФДФ (у тому числі міцність, еластичність і водостійкість). Крім того, слід зауважити, що на друкарсько-технічні властивості ОФДФ впливають не тільки склад РФМ, технологія їх переробки в ОФДФ, але й умови здійснення друкарського процесу, особливо підтримки балансу вода — фарба [4].

Використовуваний у дослідженнях олігоаміноепоксидиметакрилат (ОАЕМ) отримується таким чином. На першій стадії відбувається процес одержання олігомерного вторинного аміну, який надалі реагує з гліцидилметакрилатом. При зміні співвідношення між олігомерним аміном і гліцидилметакрилатом з 2,5 до 4,5 моля умовна в'язкість зменшується з 14560 ум.с для ОАЕМ-1 до 300 ум.с для ОАЕМ-3. Імовірно,

що ці зміни пояснюються взаємодією епоксидної групи з гідроксилом N-заміщеного аміноспирту, в результаті чого утворюється поліфункціональний олігомер з різною величиною олігомерного блока [3].

Для модифікації змін фотоотверджених матеріалів (ФОМ) використовували три типи полімеризаційноздатних мономерів (ПЗМ): 2 — гідроксі-3 метакрилоїлоксипропілмонофосфат натрію (Ф); 2 — оксі-3 диетиламінопропілметакрилат (Д) та вінілпіролідон (В).

Регулювання властивостей РФМ введенням цих ПЗМ дозволяє керувати ступенем фотоотвердження РФМ і отримувати ФОМ з різним ступенем зшивання і, відповідно, різними фізико-механічними властивостями і набряканням у воді.

Аналіз результатів досліджень виявив наступні ряди змін названих властивостей ФОМ (в міру зростання) для РФМ при вмісті 5% ПЗМ:

Водопоглинання:

ОАЕМ-3 < ОАЕМ-2 < ОАЕМ-1.

Модуль пружності ФОМ при розтягненні для всіх ПЗМ:

ОАЕМ-1 < ОАЕМ-2 < ОАЕМ-3.

Відносне видовження при розриві ФОМ:

ОАЕМ-2 < ОАЕМ-3 < ОАЕМ-1.

Гель-фракція для РФМ:

ОАЕМ-1 < ОАЕМ-3 < ОАЕМ-2.

Як бачимо, оптимальні властивості ФОМ досягаються для РФМ на основі ОАЕМ-2 (при співвідношенні між олігомерним аміном і гліцидилметакрилатом 3,5 моля).

Відмінності в реакційній здатності ПЗМ проявляються більшою мірою з ростом концентрації ПЗМ у РФМ, що пов'язано із змною рухливості ПЗМ у сітці з полімеризаційноздатним олігомером (ПЗО). В результаті впливу природи і вмісту ПЗМ, а саме Ф, Д, В, виявлено складний характер зміни фізико-механічних властивостей ФОМ через відмінності в хімічній будові цих мономерів. Для міцнісних властивостей ФОМ з РФМ, які включають ПЗМ-Ф, характерна екстремальна залежність від концентрації ПЗМ. Це можна пояснити, по-перше, зменшенням щільності зши-

вання в результаті розбавлення ПЗО, по-друге, зростанням частки більш жорстких ланцюгів гомополімеру з ПЗМ [2]. Введення в РФМ ПЗМ-Д також впливає на фізико-механічні властивості ФОМ. Зі збільшення кількості ПЗМ у РФМ модуль пружності при розтягненні монотонно зростає, що узгоджується із змінами гель-фракції. При використанні ПЗМ-В одержуємо хоча і стабільні, зате найнижчі фізико-механічні властивості ФОМ у широкому інтервалі концентрацій. Це пояснюється тим, що ПЗМ-В забезпечує отримання ФОМ з найнижчим ступенем зшивання.

Природа введеного в РФМ мономеру впливає і на водопоглинання РФМ. Водопоглинання ФОМ на основі РФМ типу ОАЕМ з ПЗМ-Ф, Д і В із підвищенням концентрації ПЗМ зменшується. Введенням ПЗМ-Ф і ПЗМ-Д зростає вміст гель-фракції в ряду ОАЕМ, чим і пояснюється зміни водопоглинання ФОМ. При оцінці характеру зміни водопоглинання цих систем можна відмітити такі особливості. По-перше, водопоглинання досягає помітного значення порівняно з величинами для вихідної системи лише при такій глибині полімеризації, при якій полімерний матеріал стає достатньо пружним. По-друге, інтервал найінтенсивнішого зростання водопоглинання (16—50%) збігається з інтервалом глибин полімеризації, де маємо найбільш інтенсивне зростання модуля пружності при розтягненні. В зв'язку з тим можна припустити, що причиною розпушення молекулярної упаковки фрагментів полімерної сітки, котрі включають гідрофільні групи, є поле стягуючих напруг, які виникають в об'ємі полімерного тіла, внаслідок полімеризації в умовах, що перешкоджають контракції. Такі умови створюються при полімеризації в зонах перекриття дотику зерен [2, 5].

На рис. 1 і 2 в графічній формі подані результати, які дають можливість порівняти вплив природи ПЗО — ОАЕМ та олігоєфіракрилату (ПЗО—ОЕА) на глибину фотоотвердження і набряк у воді ФОМ. Як видно, ФОМ із синтезованого олігомеру ОАЕМ характеризується більшою глибиною перетворень навіть у присутності кисню повітря та більшим ступенем набрякання у воді. Значніші величини водопоглинання ФОМ на основі ОАЕМ пояснюються присутністю в молекулах полімеру таких функціональних груп, як третинний амін, гідроксильних груп, які беруть участь в

утворенні між- і внутрішніх молекулярних водневих зв'язків, стан яких і впливає на релаксаційну поведінку та набрякання тримірної сітки [5]. Чутливість ОЕА типу МДФ-2 до кисню повітря пояснюється тим, що останній є інгібітором полімеризації метакрилових олігомерів і мономерів, викликає появу індукційного періоду і зменшення отвердження. Більш низьке водопоглинання (набряк) ФОМ з РФМ на основі ОЕА пояснюється щільністю пакування полімера і меншим ступенем полярності та спорідненості до води [1, 2, 5].

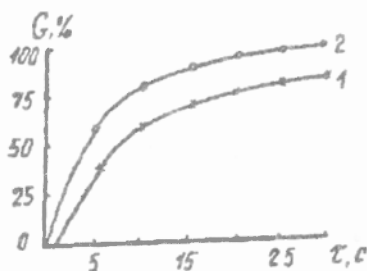


Рис. 1. Кінетика полімеризації РФМ в присутності кисню повітря:  
1 - РФМ на основі ОЕА; 2 - ОАЕМ.

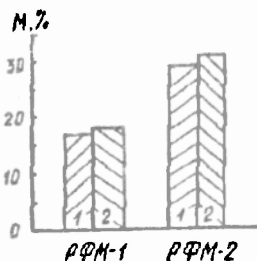


Рис. 2. Вплив складу РФМ на водопоглинання ФОМ:  
1 - РФМ на основі ОЕА; 2 - ОАЕМ (1 - ІЕБ; 2 - ФБФ).

Таким чином, для РФМ з різними ПЗО і ПЗМ спостерігається суттєвий вплив природи і концентрації цих матеріалів на ступінь зшивання ФОМ, їх міцність і набряк у воді. Виходячи з експериментальних даних і вищевикладеного обговорення, для подальших досліджень і виготовлення ОФДФ вибрані РФМ на основі ПЗО — ОАЕМ-2 і ПЗМ-Ф.

1. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфиракрилаты., М., 1967
2. Лазаренко Э.Г. Фотохимическое формование печатных форм. Львов, 1984.
3. Пакси А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л., 1962.
4. Раскин А.П., Ромейков И.В., Бирюкова Н.Д. и др. Технология печатных процессов. М., 1989.
5. Сухарева Л.А. Полиэфирные покрытия. Структура и свойства. М., 1987

Стаття надійшла до редколегії 24.01.97