

УДК 655.227:678.675:539.4.011.1:541.64

**Д.Ю. Корольов, В.М. Гринькевич, М.Ф. Ясінський**

**ВПЛИВ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ  
ПОЛІАМІДНИХ КОПІЮВАЛЬНИХ ШАРІВ НА  
ТИРАЖОСТІЙКІСТЬ ТРАФАРЕТНИХ ФОРМ**

Тверді фотополімеризаційноздатні композиції (ФПК) на основі вододиспергуючих сополіамідів (ВС) широко використовуються у поліграфічному виробництві, приладо- та радіоелектронному машинобудуванні, зокрема при виготовленні

трафаретних друкарських форм (ТДФ). Такі ФПК забезпечують досить високі графічно-репродукційні показники та тиражостійкість трафаретних форм [3, 4], проте їх потенційні можливості далеко не вичерпані.

На наш погляд, існують великі “резерви” підвищення тиражостійкості копіювальних шарів (КШ) на основі ВС, що обумовлено високими фізико-механічними властивостями цих сополімерів, зокрема великою зносостійкістю, властивою поліамідам взагалі. Тиражостійкість КШ на основі ВС може бути підвищена шляхом удосконалення технологічних режимів виготовлення ФПК і формування КШ на капроновому ситі, комбінуванням різних модифікацій ВС у складі КШ, застосування різних методів обробки готових форм та ін.

Роботи по підвищенню тиражостійкості тісно пов’язані з встановленням зв’язків між структурою матеріалу – основи КШ на молекулярному та надмолекулярному рівнях, його фізико-хімічними, фізико-механічними властивостями і зносостійкістю КШ. У даній роботі досліджені мікротвердість ФПК на основі ВС та міцність їх адгезії до трафаретної сітки. Саме ці властивості значно впливають на тиражостійкість ТДФ [7].

Об’єктами дослідження були обрані модифікації ВС, що вважаються найперспективнішими [3, 4]: 1) 100 ЕП: 40 АГ: 75 ПА 6/66; 2) 100 ЕП: 60 АГ: 75 ПА 6/66; 3) 100 ЕП: 80 АГ: 50 ПА 6/66; 4) 100 ЕП: 80 АГ: 75 ПА 6/66; 5) 100 ЕП: 100 АГ, де ЕП – сіль етилендігліколевої кислоти та піперазину, АГ – сіль адипінової кислоти та гексаметиленадипаміду, ПА 6/66 – поліамід 6,66. До складу ФПК, крім сополімера-основи, вводили фотоініціатор, шшивний мономер та суміш етилового спирту з водою (як розчинник).

Міцність адгезії ФПК до капронового трафаретного сита № 76 оцінювали по зусиллю (н/см) розриву клейового з’єднання двох смуг трафаретної сітки, в якому клейовим шаром був шар, утворений ФПК на основі ВС. Випробування вищеописаних зразків здійснювали на розривній машині FPZ 10/1. Візуальний огляд зруйнованих з’єднань показав, що руйнування мало адгезійний характер (по поверхні субстрата-сітки). Отже, зафіксовані дані дійсно відображають міцність адгезійного з’єднання.

Мікротвердість плівок ФПК, відлитої на склі, досліджували методом дряпання на приладі для дослідження

мікротвердості, адгезії і зносостійкості плівкових покриттів, розробленому в УАД [5], та оцінювали за навантаженням (в грамах) на індентор, при якому останній залишав подряпину на плівці. Зразки перед випробуваннями опромінювали на копіювальній рамі РКС-6, обладнаній лампами ЛУФ-80 (освітленість  $45 \text{ Вт/м}^2$ ), протягом 3 хв.

Як показали дослідження, залежність міцності адгезії ФПК до сітки від хімічного складу ВС-основи композиції має складний характер (рис. 1). При збільшенні вмісту АГ міцність адгезії спочатку зменшується, досягає мінімуму при вмісті АГ 60 ваг. ч., а потім зростає. Присутність ПА 6/66 у складі ВС позитивно впливає на адгезійні властивості сополімеру.

Згідно з емпіричним правилом Дебройна, що знаходить пояснення в рамках молекулярної і дифузійної теорії адгезії, її висока міцність реалізується у випадку, коли контактуючі полімери близькі за своєю полярністю, тобто мають близькі параметри розчинності  $\delta$ . Іншим важливим фактором, що визначає адгезію, є рухливість макромолекул адгезиву, від якої залежить дифузія адгезиву в поверхневий шар субстрату [1, 2]. При підвищенні вмісту АГ і ПА 6/66 у ВС параметр розчинності сополімерів зменшується (рис. 1, [4]), що призводить до погіршення їх сумісності з капроновим волокном сітки ( $\delta = 13,6 \text{ (кал/см}^3)^{1/2}$  [6]). Рухливість макромолекул, пов'язана з їх гнучкістю, також зменшується [4]. Зниженням параметра розчинності і рухливості макромолекул пояснюється зменшення міцності адгезії ВС при підвищенні вмісту АГ до 60 ваг. ч. Збільшення міцності адгезії при подальшому підвищенні вмісту АГ та ПА 6/66, що відбувається, незважаючи на зменшення параметра розчинності і рухливості макромолекул, обумовлене, на нашу думку, дією двох інших факторів. По-перше, при збільшенні вмісту АГ, і особливо ПА 6/66, зростає фоточутливість [3], а це спричиняє утворення на межі "субстрат-адгезив" більшої кількості хімічних зв'язків, що підсилюють адгезійний контакт. По-друге, при зменшенні параметра розчинності адгезиву повинно поліпшуватись змочування субстрату адгезивом, за рахунок чого може збільшуватись істинна поверхня дотику адгезиву і субстрату, а отже, й кількість зв'язків на межі їх контакту.

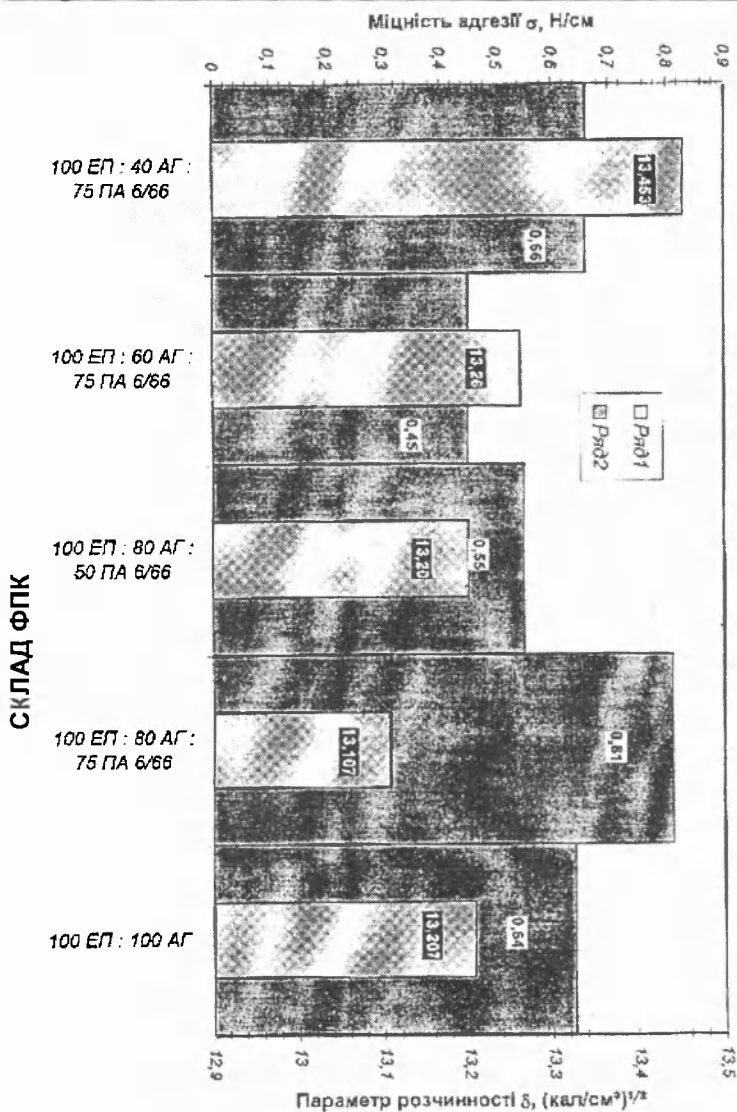


Рис.1. Гістограми міцності адгезії ФПК на основі вододиспергуючих сополіамідів до капронової трафаретної сітки (ряд 1 – міцність адгезії; ряд 2 – параметри розчинності)

Цікаві дані одержані при дослідженні мікротвердості ФПК на основі ВС. У той час як міцність на розрив ВС при збільшенні вмісту АГ підвищується [3], мікротвердість, навпаки, знижується (рис. 2). Очевидно, мікротвердість визначається в основному міжмолекулярною взаємодією, що характеризується параметром розчинності, а міцність на розрив значно залежить від надмолекулярної структури полімеру, зокрема від ступеня кристалічності (збільшення вмісту АГ і ПА 6/66 веде до зростання цього показника [3]). Підвищення мікротвердості при збільшенні вмісту ПА 6/66 у складі полімеру можна пояснити поліпшенням зшивання сополімеру внаслідок значного зростання його фоточутливості.

Порівняння результатів проведених експериментів з даними по тиражостійкості КШ на основі ВС показує, що залежність цієї величини від фізико-механічних властивостей досліджуваних ФПК обумовлена багатьма факторами, які впливають на тиражостійкість і спотворюють зв'язок між нею та властивостями, що вивчалися. Важливо відзначити, що серед досліджених композицій найвищими тиражостійкістю (12,1 тис. відб.) та міцністю адгезії до трафаретної сітки характеризується композиція, котра складається з 100 ЕП: 80 АГ: 75 ПА 6/66. Дані ширококутової рентгенографії свідчать про те, що у випадку сополіаміду з 80 ваг. ч. АГ, модифікованого 75 ваг. ч. ПА 6/66, створюються можливості для гомогенізації системи за рахунок повнішого входження ПА 6/66 і АГ в спільні кристалічні структури [8]. Це підтверджує існуючу думку про значний вплив міцності адгезії КШ до трафаретної сітки на тиражостійкість ТДФ.

Композиція, що складається з 100 ЕП: 80 АГ: 50 ПА 6/66 і суттєво поступається перед попередньою композицією в міцності адгезії до сітки і мікротвердості, має також значно меншу тиражостійкість (9,6 тис. відб.). Проте ФПК, яка містить найменше полігексаметиленадипаміду, незважаючи на те, що вона має вищу міцність адгезії та мікротвердість, ніж попередня композиція, забезпечує тиражостійкість лише 4,3 тис. відб. Для системи на основі сополіаміду з 40 ваг. ч. АГ характерне повне руйнування вихідної кристалічної структури з утворенням більш дефектної структури та формування кристалічної фази, що повністю відрізняється від кристалів вихідного сополіаміду.

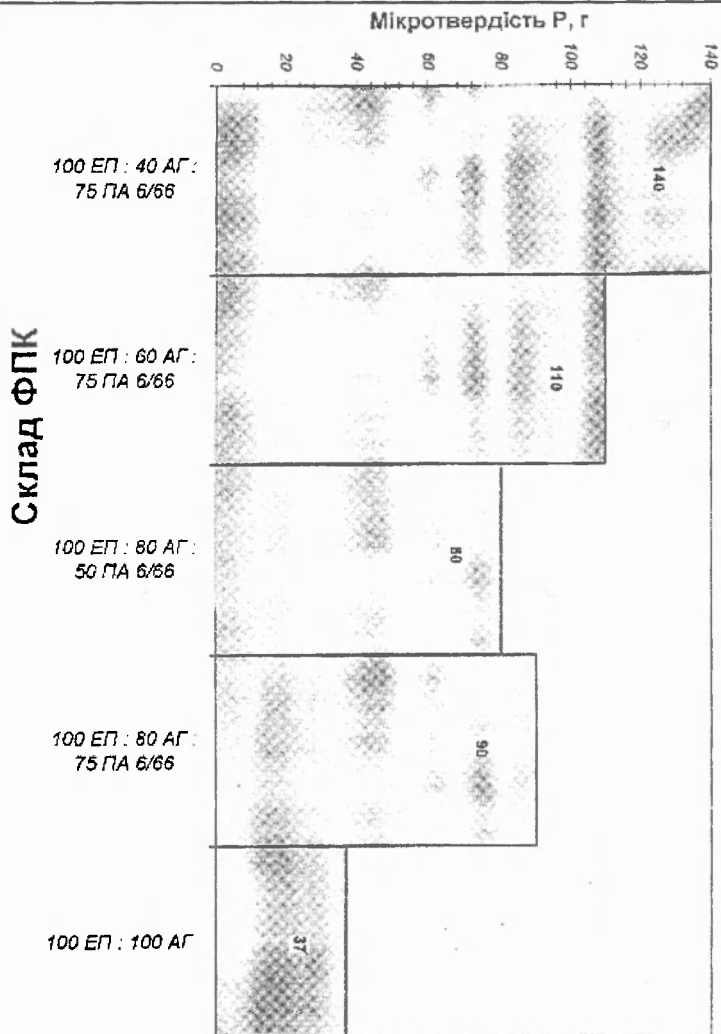


Рис.2. Гістограма мікротвердості ФПК на основі вододиспергуючих сополіамідів

Очевидно, це відбувається тому, що на тиражостійкість КШ на основі ВС суттєво впливають інші фізико-механічні та фізико-хімічні фактори, як-от: міцність на розрив, стійкість до дії

розчинників (зростає при збільшенні АГ та ПА 6/66), стійкість до руйнування внаслідок динамічної втоми, здатність до бажаних змін надмолекулярної структури під час експлуатації тощо.

Полімери на основі вододиспергуючих сополіамідів забезпечують значну тиражостійкість КШ за рахунок високої мікротвердості і зносостійкості. Проте, як показали дослідження, вони мають досить низьку міцність адгезії до трафаретного сита (для порівняння – у модифікованого ПВС вона досягає 2 Н/см [5]). Отже, добитись суттєвого підвищення тиражостійкості трафаретних форм можна шляхом поліпшення адгезійних властивостей останніх.

1. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М., 1969. 2. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М., 1960. 3. Гринькевич В.М. Структуроутворення та властивості фотополімеризаційноздатних систем на основі вододиспергуючих сополіамідів для форм трафаретного друку: Дис... канд. техн. наук. Львів, 1996. 4. Кравчук В.А. Теоретичні основи синтезу водорозчинних сополіамідів // Поліграфія і видавнича справа. 1986. № 32. С. 10–17. 5. Кучма М.М., Дудяк В.О. Пристрій для дослідження експлуатаційних властивостей тонкоплівкових покриттів на невбираючих поверхнях // Поліграфія і видавнича справа. 1995. № 30. С. 30–33. 6. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Грищенко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. К., 1971. 7. Розум О.Ф. Управление тиражестойкостью печатных форм. К., 1990. 8. Shylov V.V., Hryn'kevych V.M., Gomza Yu.P. and Kravchuk V.A. Short- and long range ordering of photopolymeric compositions based on water-soluble copolyamides // Ukrainian Polymer Journal. 1995. Vol. 4. № 1–2. P. 97–104.

Стаття надійшла до редколегії 30.01.98