

## ДОСЛІДЖЕННЯ АДГЕЗИВНИХ ШАРІВ ФОТОПОЛІМЕРНИХ ПЛАСТИН

Адгезивні шари (надалі будемо називати їх підшарами) служать для скріплення фотополімерних шарів і друкуючих елементів фотополімерних форм з металевою підкладкою. Підшари повинні відповідати вимогам щодо їх призначення, особливостей способу формування фотополімерних пластин, а також специфіки друкування з гнучких фотополімерних форм.

Відомо [1, 2], що підшари можна використати для скріплювання сухих фотополімерних шарів з підкладкою або шарів, які наносяться у рідкому стані на підкладку, що покрита підшаром.

В останньому випадку на адгезію підшарів дуже впливають розчинники, які використовуються для приготування фотополімерної композиції і розчинення неосвітлених ділянок фотополімерної композиції. Для цього можна використати ті самі або різні розчинники.

Якщо для розчинення неосвітлених ділянок і для приготування фотополімерної композиції застосовується той самий розчинник, то до підшару ставляться додаткові вимоги: він не повинен розчинятися під час вимивання пробільних ділянок фотополімерних пластин і разом з тим має частково набухати в рідкій фазі фотополімерної композиції.

В УПІ розроблено спосіб виготовлення фотополімерних пластин методом поливу рідкої світлочутливої системи на підкладку, покриту підшаром. У зв'язку з цим винайдення адгезивного шару полягає у тому, щоб вибрати такий склад адгезивної композиції, який забезпечить добре зчеплення з підкладкою, легко переводитиметься у нерозчинний стан (але з обмеженим набуханням у фотополімерній композиції) і буде мати високу адгезію до підкладки і фотополімерного шару.

Зрозуміло, що створити такий підшар можна лише на основі сучасних досягнень науки про адгезію полімерів і процеси їх склеювання.

Поки що немає загальноприйнятої теорії адгезії, яка зв'язувала б міцність клеєвого з'єднання з властивостями та будовою полімерів і природою матеріалів, що склеюються. Найбільшого значення набули адсорбційна, електрична і дифузійна теорії адгезії.

У цій статті ми не будемо широко висвітлювати основні положення вказаних теорій, бо вони всебічно розглянуті в літературі [3, 4].

Кожна з цих теорій базується на переважаючій ролі явищ, які спостерігаються під час утворення або руйнування адгезивного зв'язку, і пояснює різні випадки адгезії, коли матеріали склеюються. Разом з тим всі вони підтверджують багатогранність і складність процесів на межі адгезив—субстрат, які необхідно враховувати, і вказують на можливі способи їх регулювання.

Так, виходячи з сучасних положень про адгезію полімерів, можна сформулювати загальні вимоги, яким повинен відповідати склад композиції підшару, щоб забезпечити міцний адгезивний зв'язок підшару з підкладкою і фотополімерним шаром.

Композиція підшару повинна добре змочувати поверхню субстрату (підкладки), макромолекули адгезива мусять мати функціональні групи і високу дифузійну здатність у розчині, а склад підшару — здатність до полімеризації і при цьому частково поєднуватися з фотополімерною композицією.

З урахуванням цих вимог створено низку адгезивних композицій, щоб експериментально вивчити можливість їх використання для підшару.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Як основний полімер адгезивних композицій використовувались поліамідна, метилолполіамідна і феноло-формальдегідна смоли.

Проте, маючи цінні властивості, метилолполіамідний клей ПФЕ 2/10 характеризується низькою термо- і водостійкістю, а адгезиви на основі феноло-формальдегідної смоли мають підвищену крихкість [5]. Якщо модифікувати поліаміди феноло-формальдегідними смолами резольного типу кількістю 5—50% (від ваги поліаміду), то можна усунути ці недоліки і поєднати позитивні властивості адгезивів.

Тому для експериментального дослідження ми взяли також композиції на основі поліамідо-феноло-формальдегідних смол. Склад адгезивних композицій показаний у таблиці.

Склад адгезивних композицій

№ композиції	Компоненти	Кількість
1	Смола «54» (25%-ний розчин у 75%-ному етанолі), <i>мл</i>	1500
	Акрилова кислота, <i>мл</i>	300
	Перекис бензоїла, <i>мл</i>	4,5
	Бензоїн, <i>г</i>	3
	Біхромат амонію, <i>г</i>	5
2	Метилолполіамідний клей ПФЕ 2/10, <i>мл</i>	1000
	Щавлева кислота, <i>г</i>	25
3	Метилолполіамідний клей ПФЕ 2/10, <i>мл</i>	1000
	Біхромат амонію, <i>г</i>	25
4	Метилолполіамідний клей ПФЕ 2/10, <i>мл</i>	1000
	Ортофосфорна кислота, <i>мл</i>	20
5	Модифікат метилолполіамідної смоли ПФЕ 2/10 з феноло-формальдегідною смолою у кількості 10—20% (клей МПФ-1), <i>мл</i>	1000
	Щавлева кислота, <i>г</i>	25
	Метилолполіамідний клей ПФЕ 2/10, <i>мл</i>	400
6	Феноло-формальдегідна смола, <i>мл</i> (баке-літовий лак марки А по ГОСТ 901-56, <i>мл</i> )	600
	Метилолполіамідний клей ПФЕ 2/10, <i>мл</i>	600
7	Феноло-формальдегідна смола, <i>мл</i>	400
	Феноло-формальдегідно-полівінілбутиральна композиція (клей БФ-2), <i>мл</i>	1000
8	Полівінілбутираль марки ЛБ (25%-ний розчин в етанолі), <i>мл</i>	1000
	Ортофосфорна кислота, <i>мл</i>	20
9	Модифікат поліамідної смоли з акриловою кислотою, <i>мл</i>	1000

Адгезивні композиції з декількох компонентів готували, перемішуючи їх механічною мішалкою у термостатичних умовах при температурі 40°C протягом 40 хв.

Композиції № 6, 7 готували, поєднуючи концентровані розчини смол в етанолі: до 25%-ного розчину метилолполіаміду при температурі 45—50°C додавали 50%-ний розчин феноло-формальдегідної смоли. Суміш перемішували і кип'ятили на водяній бані в колбі зі зворотним холодильником протягом 3,5—4 год. Потім одержані поліамідно-феноло-формальдегідні композиції розбавляли спиртом до 25%-них розчинів, після дезаерації з них наносили підшари товщиною 0,1 мм на алюмінієву (ГОСТ 13726-68) і сталю (ГОСТ 8075-56) підкладки.

Перед нанесенням підшару підкладки обезжирювали 5%-ними розчинами NaOH і HCl і промивали спиртом.

Підшари формували на поливній машині у два поливи при величині формуючого зазору 0,2 мм і температурі циліндра 50°C. Потім нарізані зразки з підшарами витримували в шафі ВС-1 при температурах 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200°C протягом 30 хв.

Частину зразків з підшаром № 1 засвічували під ртутно-кварцевими лампами з кількістю освітлення 20, 40, 60, 80, 120, 140 і 160 *вт · сек/см<sup>2</sup>*.

На підготовлених таким способом підшарах вивчали їх адгезію до підкладки і фотополімерного шару. Адгезію підшару до підкладки визначали після обробки зразків протягом 5 хв у 75%-ному етанолі в ультразвуковій ванні і після висушування у сушильній шафі при температурі 50°C протягом 30 хв. Джерелом ультразвукових коливань служив генератор УЗМ 1,5 з магнітостріктором ПМ-1,5.

Міцність адгезивного зв'язку підшару з підкладкою визначали методом ґратчастого надрізу і на приладі У-1 [6].

Адгезію підшару до фотополімерного шару визначали за такою методикою. На підшари, які в певних режимах обробки показали задовільну адгезію до підкладки, наносили фотополімерні шари. Полив їх здійснювали на спеціальній установці, наносячи сім елементарних шарів при температурі формуючої поверхні 50°C. Товщина фотополімерного шару після висихання становила  $0,4 \pm 0,030$  мм.

З відлитих пластин виготовляли зразки шириною 1 см і довжиною 10 см (по 3 зразки). Адгезію робочого (фотополімерного) шару до підшару і підкладки оцінювали роботою, яка витрачається на відривання робочого шару від підшару і підкладки. Роботу адгезії визначали за формулою Б. В. Дерягіна за методикою, яка описана в праці [7]. Результати визначення адгезії підшару до підкладки і фотополімерного шару показано графіками на рисунку.

## ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Як видно з рисунка, зростання температури структурування збільшує адгезію фотополімерного шару до підшару і підкладки у певному діапазоні температур, який залежить від типу підшару, досягає екстремального значення і при дальшому підвищенні температури зменшується.

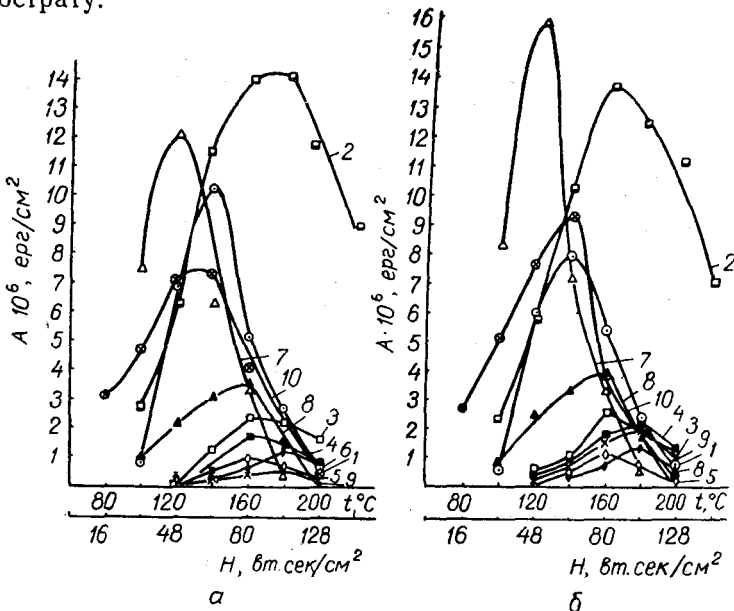
Збільшення кількості освітлення під час фотополімеризації підшару спричиняється до аналогічної зміни адгезії. Крім того, дослідні адгезивні композиції показали різну величину адгезивного зв'язку з підкладками і фотополімерним шаром. Ці залежності можна пояснити так.

З великої кількості процесів, які відбуваються на межі поділу адгезив—субстрат і зумовлюють міцність адгезивного зв'язку, основне значення мають, мабуть, дифузійні і адсорбційні явища на межі підкладка—підшар.

Інтенсивність протікання цих явищ зумовлюється природою адгезива, складом адгезивної композиції і умовами утворення адгезивного зв'язку. Відомо [8], що поверхня металевої підкладки складається

з окисної і частково гідроокисної плівки (9—10A°) і шару (11—12A°) адсорбованого кисню.

У процесі нанесення підшару в дефектах і порах металу ізолюється кисень, що є причиною зменшення контактів активних груп адгезива і субстрату.

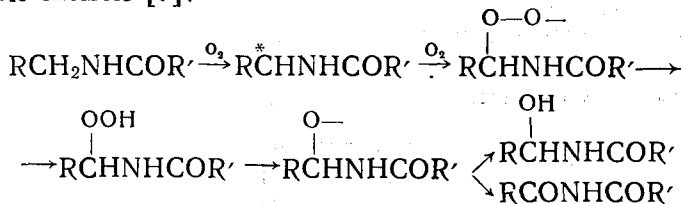


Залежність адгезії ФП шару до підшару і основи від складу адгезивного шару і режимів його обробки:

а — адгезія до алюмінієвої основи; б — адгезія до сталльної основи; 1 — підшар з адгезивної композиції № 1; 2 — № 1 (експонованої); 3 — № 2; 4 — № 3; 5 — № 4; 6 — № 5; 7 — № 6; 8 — № 7; 9 — № 8; 10 — № 10.

Якщо таку систему обробити при підвищеній температурі або ультрафіолетовим випромінюванням, то кисень у порах реагуватиме з полімером адгезивної композиції, утворюючи різні перекисні сполуки.

Наприклад, реакція взаємодії кисню з поліамідами може протікати за такою схемою [9]:



У результаті такої взаємодії значно посилюється полярність адгезива, виникає диполь-дипольна адсорбційна взаємодія між групами C=O і окисною плівкою, що спричиняється до збільшення адгезії.

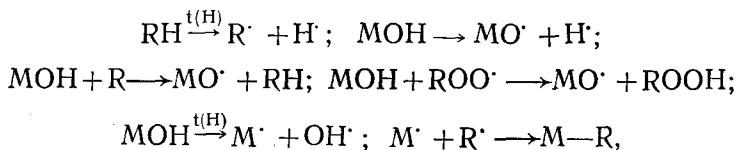
Крім того, внаслідок термообробки ослаблюються напруги в контактній зоні в результаті зменшення різниці в полярності адгезива і субстрата. Згідно з Бекерманом [10], адгезивна міцність визначається

$$F = \frac{1}{\alpha} \left( \frac{\gamma}{\beta} - \sigma \right),$$

де  $\alpha$  — концентрація напруг через різницю у механічних властивостях адгезива і субстрата;  $\gamma$  — молекулярна когезія адгезива;  $\beta$  — концентрація напруг на міжфазній межі;  $\sigma$  — напруги, які викликані усадкою.

Зменшення  $\beta$  сприяє також кращій взаємній орієнтації полярних груп адгезива і субстрата, що і спричиняється до збільшення адгезії.

Крім перелічених вище факторів необхідно також враховувати можливість хімічної взаємодії (хемосорбції) між підшаром і поверхнею металу в результаті реакцій:



де  $R$  — радикал полімера.

Вважають, однак, що хімічна взаємодія мало впливає на роботу адгезії [8]. Головною причиною, що підвищує адгезію полімерного покриття до металу, вважають окислення полімеру в зоні контакту, яке приводить до появи додаткових полярних груп, котрі орієнтуються до полярної металевої поверхні. Під час термообробки і експонування утворюється також тривимірна зшита структура підшарів.

Якщо зшивання підшару є недостатнім, то розчинник і рідкі мономери, які входять до складу фотополімерної композиції робочого шару, дифундують через слабо зшитий підшар і руйнують його адгезивний зв'язок з підкладкою. У цьому випадку досить навіть невеликого зусилля, щоб фотополімерний шар відірвався разом з підшаром.

При збільшенні температури обробки і кількості освітлення підвищується ступінь структурування підшару, і він здатний лише до обмеженого набухання у рідкій фазі фотополімерної композиції.

Однак надмірне зшивання підшару зменшує його адгезію і до підкладки, і до фотополімерного шару. Величина адгезії до підкладки ослаблюється внаслідок зменшення числа активних груп полімеру, які сприяють утворенню адгезивного зв'язку, в результаті їх участі в процесі структурування (зшивання).

Зниження адгезії до робочого шару є наслідком слабкої дифузії макромолекул фотополімерної композиції у надто зшитий підшар. У цьому випадку при навантаженні фотополімерний шар відривається від підшару.

За певних режимів обробки підшару сприятливо поєднуються конкуруючі процеси, які спричиняються до підсилення і до зменшення адгезії. У цих випадках досягається максимальна величина адгезії підшару до підкладки і до робочого шару.

Раніше встановлено [7], що максимальна робота адгезії фотополімерного шару до зернованого алюмінію становить  $3 \cdot 10^6$  *erg/cm<sup>2</sup>*. Виробничі випробування фотополімерних друкарських форм, виготовлених на цих підкладках [11], показали, що така адгезія надійно скріплює дрібні друкуючі елементи з основою. Як видно з рисунка, підшари з адгезивної композиції № 1, оброблені при температурі 130—150°C або кількості освітлення 80—140 *вт·сек/cm<sup>2</sup>*, і підшари з композицій № 6, 10, оброблені при температурах відповідно 110—130°C і 130—150°C, забезпечують міцність скріплення фотополімерного шару з гладкою поверхнею алюмінієвої і стабільною підкладкою, яка в декілька разів більша від максимальної адгезії до зернованого алюмінію.

Мала міцність скріплювання фотополімерного шару до підкладки підшарами з адгезивних композицій № 2, 3, 4, 5, 8 і 9 пов'язана, можливо, з недостатньою когезійною міцністю цих адгезивів.

Таким чином, підшари з композицій № 1, 6 і 10 можна використати, щоб надійно скріпити фотополімерні шари з гладкою поверхнею алюмінієвої і стабільною підкладкою для формування фотополімерних пластин за способом УПІ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Дудяк [и др.]. Гибкие фотополимерные печатные формы. «Полиграфия», 1966, № 6.
2. Патенты США № 2949361; 2972540; 3081168; 3101270.
3. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова. Адгезия. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
4. Д. А. Кардашов. Адгезия и прочность адгезионных соединений. Изд-во ДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968.
5. Д. А. Кардашов. Синтетические клеи. М., «Химия», 1964.
6. С. В. Якубович. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий. М.—Л., Госхимиздат, 1952.
7. В. А. Дудяк, Э. Т. Лазаренко. Изучение адгезии фотополимеризуемого слоя к основе, деформационных свойств и износостойкости фотополимерных печатных форм. Сб. «Полиграфия и издательское дело», вып. I. Львов, 1964.
8. В. И. Спицин [и др.]. «Высокомолекулярные соединения», 4, 8, 1966.
9. F. Vockhoff, E. Mc. Donel, J. Butzler. *Industr. and Engng. Chem.*, 50, 904, 1958.
10. J. Bikerman, D. Marschall, *J. Appl. Polymer Sci.* 7, 103, 1963.
11. В. О. Дудяк, Б. В. Коваленко, Е. Т. Лазаренко. Вивчення деяких властивостей фотополімерних шарів і друкарських форм УПІ. У зб. «Наукова конференція, присвячена 95-м роковинам від дня народження В. І. Леніна» (тези доповідей), Львів, 1965.

*DUDYAK V. A., LASARENKO E. T.*

### THE INVESTIGATION OF THE ADNESIVE LAYERS OF THE PHOTOPOLYMER PLATES

#### Summary

In this paper the results of the investigation of the effect of adhesive composition and thermo- and photo-hardening of the underlayers on their adhesion to the metal (aluminium, steel) base and to the photoresist of the photopolymer plates are given.

---