

УДК 655.773.9; 678.01.53; 678.742.

*А. М. КУКСІН, Р. З. ПОГРЕБІНСЬКА,
П. Б. БЕРШАДСЬКА*

ДОСЛІДЖЕННЯ АДГЕЗІЙНОЇ МІЦНОСТІ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ СОПОЛІМЕРУ БМК-5 ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ТЕКСТОВИХ НЕГАТИВІВ ТЕРМОМЕХАНІЧНИМ СПОСОБОМ

Термомеханічний спосіб [8] передбачає виготовлення текстових негативів з типографського набору на плівках з забарвленим термопластичним покриттям (ПЗТП) при дії температури та тиску. Розробку ПЗТП, яка включає прозору основу, термопластичний полімер і барвник для забарвлення термопластичного покриття (ТПП) було проведено з урахуванням вимог щодо якості текстових негативів, а також умов технологічного процесу.

На підставі літературних даних [12, 13] виявлено, що за своїми оптичними, теплофізичними, фізико-механічними та хімічними властивостями, найбільш відповідає вимогам, які ставляться до основи — поліетилентерефталатної плівки (ПЕТФ).

Для забарвлення ТПП були вибрані спирторозчинний барвник оранжевий 4Ж та ацетонорозчинний коричневий (кобальтовий комплекс), які мають достатнє поглинання в зоні спектральної

чутливості копіювальних шарів 310—460 нм [2, 10, 11], розчинюються в органічних розчинниках, а також є термостійкими та інертними відносно основи й полімеру.

При виборі полімеру, поряд з розчинністю та температурою переходу у в'язкотекучий стан, були враховані сумісність з іншими речовинами, плівкоутворююча здатність, а також адгезія до ПЕТФ, твердість, еластичність, стійкість до механічних, термічних та хімічних дій, атмосферостійкість тощо. Тому ми взяли смолу БМК-5, яка є сополімером бутілметакрилату з метакриловою кислотою при вмісті метакрилової кислоти 3,9—4,7%. Внаслідок присутності у полімері активних функціональних складноефірних та карбоксильних груп, сополімер БМК-5 має підвищену адгезію як до полімерів, так і до металів.

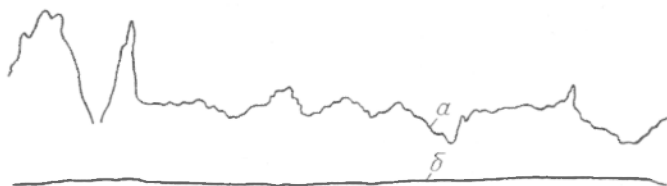


Рис. 1. Профілограми поверхні друкарського сплаву (а) і ПЕТФ (б).

Збільшення: горизонтальне — 200×, вертикальне — 10000×.

При одержанні текстових негативів під впливом температури й тиску ТПП, нанесений на ПЕТФ, переходить на друкарський сплав, адгезія БМК-5 до якого вища. Внаслідок цього у місцях контакту з друкарськими елементами відбувається перехід ТПП з ПЕТФ на металевий набір.

Неоднакова величина адгезії ТПП на границі розділу ПЕТФ—полімер—друкарський сплав зумовлена різною величиною поверхневої енергії субстратів [5], а також зростанням площі дійсного контакту розплаву полімеру з металом [1]. Дослідження профілограм* мікрорельєфу субстратів (рис. 1) свідчать, що поверхня друкарського сплаву (рис. 1, а) характеризується більшою мікронерівністю (9 кл. чистоти), ніж ПЕТФ (13 кл. чистоти, рис. 1, б). Це може бути зумовлено особливостями внутрішньої структури друкарського сплаву, виникненням на його поверхні окисних плівок й багатьох дефектів, пор, раковин тощо.

Для вивчення процесу виготовлення текстових негативів термо-механічним способом проведено дослідження адгезійної міцності ТПП як до ПЕТФ, так і до друкарського сплаву і визначено вплив на цю міцність різних факторів, наявних у технологічному процесі. Дослідження адгезії ТПП було проведено методом відшаровування на роликовому адгезіометрі [3].

* Дослідження мікронерівностей проводили за допомогою профілографа профілометра заводу «Калібр», модель 201.

Як відомо [10], на процес виготовлення ТПП значно впливає розчинник, вживання якого зумовлюється як необхідністю приготування однорідного розчину полімеру БМК-5 з барвником, так і одержанням ТПП необхідної товщини і оптичної щільності. При цьому розчинник повинен якнайбільше вивіртися, не сприяти виникненню двофазної системи у процесі формування плівки (головна ознака цього явища — помутніння плівки) та забезпечувати високу адгезію ТПП до ПЕТФ.

Нижче наводимо дані адгезії БМК-5 до ПЕТФ залежно від природи розчинника:

Тип розчинника	Опір відшарування, г/см
Ацетон	9,3
Бутилацетат	11,4
Суміш розчинників (бутилацетат, толуол, етиловий та бутиловий спирти)	14,9

Як бачимо, адгезія БМК-5 до ПЕТФ найменша для ацетонового розчину і найбільша для суміші розчинників. Можливо, що однією з причин такої залежності, згідно з [15], є різна швидкість вивітрювання розчинника при формуванні плівки. Наприклад, швидкість вивітрювання бутилацетату у 20 разів нижча швидкості вивітрювання ацетону [4], у зв'язку з цим процеси плівкоутворення у них відбуваються у різних умовах. При швидкому вивітрюванні розчинника регулюючим процесом плівкоутворення є дифузія молекул розчинника з нижніх шарів, внаслідок чого концентрація полімеру у верхніх шарах швидко зростає, затримуючи вивітрювання, і сприяє, таким чином, утворенню «скоринки» на поверхні [9]. Ця «скоринка» підвищує в'язкість системи і утруднює конвекційне вирівнювання концентрацій. Крім того, підвищення швидкості звітрювання розчинника сприяє також виникненню в плівці під час її формування на жорсткій підкладці внутрішніх напруг, що приводить до зниження адгезії ТПП. Відомо [6] також, що в хорошому розчинникові полімерні ланцюги більш розвернуті і тому забезпечується в більшій мірі їх контакт з поверхнею, тобто більша адгезія. У поганих розчинниках молекули згортаються, що утруднює їх контакт із субстратом і зменшує величину адгезії.

Таким чином, найбільш придатними для виготовлення ПЗТП є суміш розчинників, яка забезпечує підвищену адгезію до ПЕТФ, а також кращу якість лакових покриттів.

У зв'язку з тим, що однією з головних вимог до текстових негативів є достатня оптична щільність фону, яка створюється присутністю барвників, а введення останніх в ТПП змінює характер взаємодії полімера з субстратами (ПЕТФ і друкарським сплавом), проводили дослідження адгезії БМК-5 до ПЕТФ залежно від природи і кількості барвника:

Тип барвника	Співвідношення барвник: БМК-5	Опір відшарування, г/см
Без барвника	0 : 1	14,9
Ацетонорозчинний коричневий	0,75 : 1	2,2
Те ж	1 : 1	2,0
Те ж	1,25 : 1	2,7
Спирторозчинний оранжевий 4Ж	0,75 : 1	8,1
Те ж	1 : 1	8,6
	1,25 : 1	8,4

Як бачимо, з введенням барвника адгезія зменшується і збільшується в разі застосування ацетонорозчинного коричневого.

Введення барвника, напевно, змінює напруги в шарі адгезиву, зменшує площу дійсного контакту полімеру з ПЕТФ, знижує златність композиції до розтікання по поверхні. У зв'язку з тим, що адгезія ТПП до ПЕТФ зі спирторозчинним барвником оранжевим 4Ж вища і ПЗТП задовольняє спектрофотометричним вимогам,

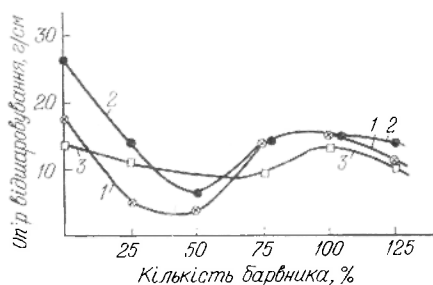


Рис. 2. Залежність адгезійної міцності БМК-5 до ПЕТФ від кількості барвника спирторозчинного оранжевого 4Ж.

1—3 — відповідно 22, 35, 50°

подаальші дослідження було проведено з ТПП, які включають цей барвник.

Із рис. 2 видно, що введення барвника приводить до немонотонної зміни опору відшаруванню при температурах до 40° С (криві 1, 2). Це зумовлено тим, що при введенні незначної кількості барвника переважаючими є зв'язки полімеру з останнім над зв'язками типу полімер-підкладка. Подальше збільшення кількості барвника, мабуть, приводить до збільшення його часток, внаслідок чого зменшується можлива площа контакту полімеру з ним і підвищується можливість взаємодії з ПЕТФ. Про це свідчить максимум адгезії при 100%-ному введенні барвника для температур 20—35° С як до ПЕТФ (рис. 2), так і до друкарського сплаву:

Тип барвника	Співвідношення барвник: БМК-5	Опір відшарування, г/см
Без барвника	0 : 1	608,0
Спирторозчинний оранжевий 4Ж	0,75 : 1	96,4
	1 : 1	164,5
	1,25 : 1	62,9

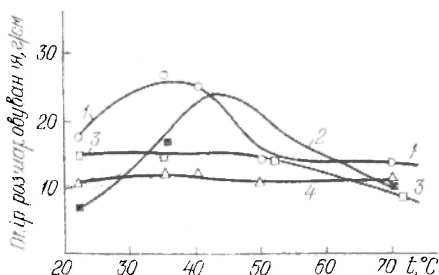
Збільшення температури приводить до зниження адгезії чистого БМК-5 до ПЕТФ і до менш вираженої залежності її від кількості введеного барвника (рис. 2, крива 3).

У зв'язку з тим, що при одержанні текстових негативів термо-механічним способом найбільш визначальним фактором є темпе-

ратурний режим, то необхідно визначити, як змінюється адгезійна міцність ТПП під впливом температури і при введенні в ТПП барвника.

Із рис. 3 бачимо, що з підвищенням температури залежність адгезії чистого БМК-5 (крива 1) до ПЕТФ має максимум при температурі 40° С. Дальше підвищення температури знижує величину адгезії. Аналогічний максимум спостерігається для цієї ж композиції при температурі 40° С і для друкарського сплаву (рис. 4, крива 1). Зниження адгезійної міцності полімерних матеріалів при підвищенні температури (особливо різке в області температур вище $T_{ст}$) є добре відомим фактом, зумовленим посиленням теплового руху. Причиною такого підвищення міцності адгезійного зв'язку при нагріванні в деякій температурній області (до 40° С) є, мабуть, прискорення релаксацийних процесів.

Рис. 3. Температурна залежність адгезійної міцності БМК-5 до ПЕТФ.
1-4 — відповідно 0,25, 100, 125%.



Таким чином, підвищення температури, з одного боку, знижує міцність адгезійного зв'язку, а з іншого — підвищує швидкість релаксації. Протилежним впливом цих обох факторів на величину руйнівного навантаження та переважним впливом прискорення

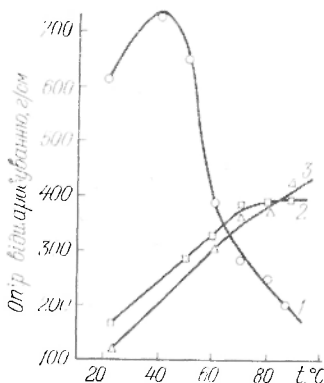


Рис. 4. Температурна залежність адгезійної міцності БМК-5 до типографського сплаву.

Вміст барвника: 1-3 — відповідно 0,100, 125%.

релаксації напруг поблизу $T_{ст}$ адгезиву можна пояснити спостережуваний максимум [7].

Дія барвника в розглядуваній системі рівнозначна дії наповнювача, а відомо [5], що введення в полімерну систему тонкодисперсних часток викликає закономірне підвищення температур склування. Таким чином, збільшення міцності адгезійного зв'язку

до друкарського сплаву, що спостерігається у покритті з барвником, до температури 80°С можна пояснити саме зміщенням температури склування полімерного покриття в зону більш високих температур порівняно з покриттям із чистого БМК-5 (рис. 4, крива 2, 3). Можливо, подальше нагрівання повинно привести до падіння адгезії у цьому випадку, але, на жаль, у нас не було можливості провести такі заміри.

Отже, введення барвника в полімерне покриття знижує адгезію як до ПЕТФ, так і до типографського сплаву. Однак величина адгезійної міцності ТПП до друкарського сплаву залишається на порядок вищою, ніж до ПЕТФ, що і визначає можливість одержання текстових негативів на забарвлених термопластичних покриттях.

ЛІТЕРАТУРА

1. Берлін А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М., «Химия», 1969.
2. Ватер Отто. Световое дублирование в теории и практике изготовления печатных форм. М., 1963.
3. Куksин А. Н., Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Определение адгезии эластичных покрытий.— «Заводская лаборатория», 1971, № 1.
4. Лакокрасочные покрытия. Под ред. Х. В. Четфилда. М., «Мир», 1968.
5. Липатов Ю. С. Физико-химия наполненных полимеров. К., «Наукова думка», 1967.
6. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. К., «Наукова думка», 1970.
7. Малинский Ю. М., Прокопенко З. В., Каргин В. А. Высокомолекулярные соединения, 4, 299 (1962), 6, 1932, 1964.
8. Погребинская Р. З. [и др.]. Авторское свидетельство СССР № 369537, 1973.
9. Пашков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М., «Химия», 1967.
10. Полянский Н. Н., Гамазина З. П. Копировальные процессы в высокой и офсетной печати. М., 1969.
11. Пресс Ф. П. Фотография в производстве полупроводниковых приборов. М., «Энергия», 1968.
12. Справочник по пластмассам. Т. I, II. М., «Химия», 1969.
13. Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. Т. II, ч. I. М., «Химия», 1965.
14. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура микромолекул в растворах. М., «Наука», 1964.
15. Reegen I. Adhesive Age. 1963, 6, N 30.

A. M. KUKSIN, R. Z. POGREBINSKA, P. B. BERSHADSKA

THE STUDY OF THE ADHESION STRENGTH OF THERMOPLASTIC COVERINGS ON THE BASIS OF COPOLYMER BHK-5 FOR THE PRODUCTION OF TEXT NEGATIVES BY WAY THE THERMOMECHANIC METHOD

Summary

The essence of producing the text negatives by the thermomechanical method is considered. The investigation result of the thermoplastic covering adhesion strength on the basis of copolymer BHK-5 to the printing alloy and the lavesan film depending upon the nature of a solvent and the content of dye-stuff are stated. The temperature effect on the thermoplastic covering adhesion strength is described.