

УДК 655. 22: 621. 375. 826

Р.С.Зацерковна, Л.С. Слоцька

**КАЛОРИМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
ПОЛІМЕРНИХ ШАРІВ ДЛЯ ЛАЗЕРНОГО
ГРАВІРУВАННЯ**

Оскільки лазерне гравірування офсетних друкарських форм на основі полімерних шарів (ПШ) — фенолформальдегідних смол (ФФС) відбувається за рахунок їх деструкції, важливо знати, які зміни проходять у цих шарах при різних температурних режимах.

Для температурних досліджень ПШ використовували диференційну скануючу калориметрію. Температурні дослідження проводили на пристрої конструкції Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України в режимі від -50 до 200°C [див.: Годовский Ю.К., Барский Ю.П. Измерение теплоёмкости и тепловых эффектов полимеров с помощью теплового анализа //Пластические массы. 1965. №7. С. 57—60].

Метод базується на прямому вимірюванні теплового потоку, який отримує досліджувана речовина в ході безперервного лінійного нагрівання (квазістаціонарний режим).

Теплоємність розраховували за формулою

$$\Delta C_p = \frac{\Delta t / v \cdot k_1 - h}{m},$$

де ΔC_p — питома теплоємність, кДж/кг; m — маса зразка, 10^{-3} кг; Δt — різниця перепадів температур на оболонках зразка та інертної речовини; k , h — відповідно, коефіцієнт теплопередачі (кДж/кг К) та “термічний баласт” (кДж/К), визначається калібруванням калориметра за відомою теплоємністю; v — швидкість нагрівання калориметра, К/хв.

Похибка вимірювань складає 2,2%.

Калориметричні дослідження вихідного шару (рис. 1) показують протікання інтенсивних екзо- та ендотермічних реакцій у процесі затвердження ФФС.

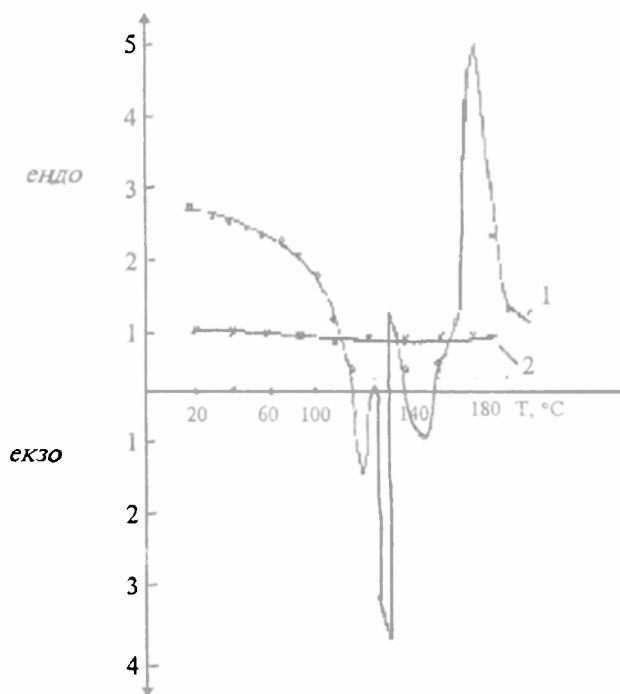


Рис. 1. Термограми немодифікованого ПШ:
1 — перше нагрівання; 2 — друге нагрівання.

Після 70°C маємо такий вигляд термограм, який свідчить про проходження реакції з виділенням тепла (з максимумом 133°C), що можна пояснити початком розриву великих фрагментів ФФС. Наступне нагрівання приводить, очевидно, до подальшого просторового структурування системи. Наявність ендотермічного піку (з максимумом 174°C) свідчить про те, що утворюються більш крупні структури ФФС. Присутність екзо- та ендотермічних піків, які не характерні проявам сегментальної рухомості чи процесам плавлення або кристалізації, відповідає процесам поглинання чи виділення тепла при проходженні хімічних реакцій. Підтвердженням цього є той факт, що при повторному нагріванні зразка на кривій (рис. 1, крива 2) будь-які піки відсутні. Це характерно для аморфної сітки, якою і є тут ФФС. Тобто в системі пройшли всі можливі реакції і утворилася рівномірна по всьому об'єму зшита структура. Втрата маси складає 11%.

Термограми шарів з домішками ЯН показують, що ангідрид, який включається в основний ланцюг системи, різко змінює хід температурної кривої. Так, при введенні 5% ЯН (рис. 2, а) максимум протікання екзотермічної реакції зсувається від 133 до 137°C, а наявність на кривій потужного екзотермічного мінімуму свідчить про сумісну побудову сітки. Друге нагрівання підтверджує завершеність всіх хімічних процесів та утворення міцної структури. Втрата маси — 10%.

При введенні 15% ЯН максимум екзотермічних реакцій — 143°C (рис. 2, б), тобто в сітку включається ще більше ангідриду, друге нагрівання підтверджує завершеність структурування. Однак введення 15% ангідриду є надмірним і недоцільним для застосування.

Зовсім інше спостерігаємо при введенні до шару ЕДМА в присутності АДН. У даному випадку процеси починаються вже з 30°C (рис. 3, а), і поряд зі структуруванням відбувається полімеризація малеїнімідної компоненти. Максимум протікання реакцій складає 130°C, а друге нагрівання свідчить про завершення всіх процесів.

У шарі з домішкою МАК (в присутності АДН) перетворення починаються вже з 20°C (рис. 3, б), а максимум протікання реакцій — при 132°C. Завершення структурування ПШ підтверджується другим нагріванням.

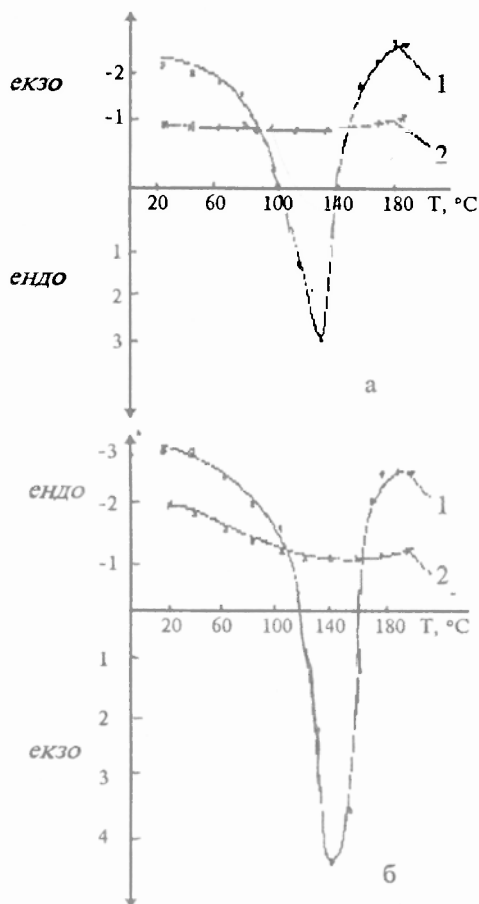


Рис. 2. Термограми ПШ + 5% ЯН (а) та ПШ + 15% ЯН (б):
1 — перше нагрівання; 2 — друге нагрівання.

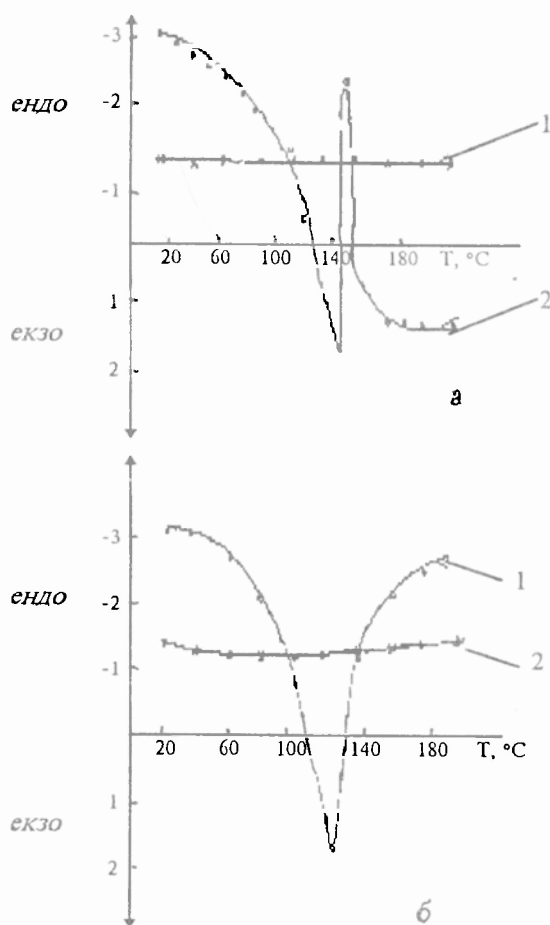


Рис. 3. Термограми ПШ + ЕДМА (а) та ПШ + МАК (б):
1 — перше нагрівання; 2 — друге нагрівання.

Усі вищенаведені температурні дослідження ПШ дозволили побудувати наступний ряд ПШ з модифікуючими домішками (МД) в міру зменшення температур, необхідних для деструкції запропонованих ПШ:

$\text{ПШ} < \text{ПШ} + \text{ЕДМА} < \text{ПШ} + \text{ЯН} < \text{ПШ} + \text{МАК}.$

Цей ряд може бути використаний і для виявлення найбільш активних МД.

Стаття надійшла до редколегії 16.01.97