

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ПОЛІМЕРНИХ ШАРІВ НА ОСНОВІ РОЛІВСАНІВ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ФОРМ ГЛИБОКОГО ДРУКУ

В статті наведено результати досліджень механізму полімеризації з використанням ІЧ-спектроскопії полімерних шарів на основі ролівсанів для виготовлення форм глибокого друку лазерним гравіюванням

The article contains the results of the polymerization mechanism reserch using infra red spectroscopy of polymer layers on the basis of rolivsans to manufacture gravure printing plates by lazer engraving

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Для розробки нових композицій виготовлення форм глибокого друку лазерним гравіюванням для маркування продукції (ампули, кабельна продукція та ін.) було проведено апробацію основних класів полімерних матеріалів [1-4]. Дослідження проводились з врахуванням таких параметрів: суміщення і можливість введення в полімерну композицію сажі (до 10%); можливість якісного нанесення композиції на полімерну основу; відсутність після затвердіння на поверхні полімерного матеріалу тріщин, раковин, нерівностей, напливів та інших механічних дефектів; можливість механічної обробки полімерного матеріалу (шліфування, полірування); чутливість до лазерного випромінювання з довжиною хвилі 1,06 мкм; можливість отримання високих репродукційно-графічних і друкарсько-технічних показників; стійкість до розчинників фарб глибокого друку (спирт, толуол, бензин); високі фізико-механічні показники (тиражостійкість); оптимальні деформаційні властивості для сприяння тенденції поступового зносу форми замість сколу чи руйнування; опір термомеханодеструкції; наявність позитивного градієнту основних механічних властивостей, які визначають зносостійкість.

Виходячи з робочої гіпотези і проведеного аналізу, для досліджень були вибрані ролівсани, які є рідкими (гліцериноподібними) або легкоплавкими мономерно-олігомерними композиціями (табл. 1), які не містять розчинників.

Основні показники ролівсанів (модифікації А і Б) представлені в табл. 2.

¹Українська академія друкарства

Таблиця 1

Хімічний склад ролівсанів, визначений з використанням хроматографії, і композицій

Вміст компонентів, %	Ролівсан				Композиція	
	M1	M2	M3	OL	Ролівсан	Сажа
А	14	16	20	50	90	10
Б	12	28	25	35	90	10

M1: біс (4-вінілфеніловий ефір)

M2: метакриловий ефір 4'-(1-оксіетил)-дифенілоксиду;

M3: диметакриловий ефір біс (4-(1-оксіетил) фенолового) ефіру;

OL: ненасичений олігомер – продукт катіонної олігомеризації M1 і M2.

Ролівсани переробляють у виробі методами рідкофазного (хімічного) формування або вільної заливки. Затвердіння матеріалу відбувається в діапазоні температур 130 – 250⁰С. Отримання армованих пластиків здійснюється контактним формуванням або пресуванням при питомому тиску 0,01 - 0,1 МПа [5-12].

Ролівсан MB-1 розчиняється в ароматичних або хлорованих вуглеводах, кетонах, ефірах, амідах, карбонових кислотах, епоксидних і поліефірних смолах. Ролівсани можна довго експлуатувати при високих температурах, оскільки вони перевищують за теплостійкістю епоксидні й поліефірні смоли, а за міцністю – кремнійорганічні смоли. Ролівсани забезпечують сумісність компонентів у рідкому стані вихідної системи з високою теплостійкістю, хімічною стійкістю, міцністю і комплексом інших експлуатаційних характеристик матеріалів, отриманих на їх основі.

Таблиця 2

Основні показники ролівсанів

№ п/п	Показники	А	Б
1	В'язкість (при 25 ⁰ С), МПа×с	5000	2000
2	Показник заломлення (при 10 ⁰ С)	1,605	1,59
3	Середньочислова молекулярна маса	~600	~400

2. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Відповідно до розробленого технологічного процесу, виготовлення полімерної форми глибокого друку для маркування продукції включає операцію затвердіння рідкої композиції під дією температури.

Ролівсани можуть бути заполімеризовані під дією температури в діапазоні 130-220⁰С [5-12]. При термічній полімеризації в діапазоні температур 130-170⁰С проходить, в основному, радикальна тримірна співполімеризація мономерних і олігомерних компонентів ролівсану, яка спричинює утворення тримірного густосітчатого співполімера. Особливістю ролівсанів (у порівнянні із звичайними ненасиченими полієфірними смолами і олігоєфіракрилатами) є перебудова заполімеризованого співполімера в більш термостійкої структури при подальшому підвищенні температури полімеризації до 180-220⁰С [5-12].

Справа в тому, що поперечні мостики, утворені метакрилатними компонентами ролівсану, роз'єднуються при підвищених температурах, а утворені при цьому підвишені сусідні реакційно-здатні групи схильні до досить швидких реакцій внутрішньомолекулярної поліциклізації в межах полімерної сітки співполімера. Кінцева сітчата структура заполімеризованих ролівсанів включає в себе ланки поліциклічних кетонів, фрагменти ароматичних ефірів і поперечні мостики дивінілбензольного типу.

Для вивчення специфічного механізму затвердіння ролівсанів використовували ІЧ-спектроскопію. На рис. 1 і 2 представлені спектри вихідного саженাপовненого незатвердженого ролівсану і взірців цього ж матеріалу на різних стадіях отвердіння.

У спектрі незатверджених саженাপовнених ролівсанів модифікації А і Б (спектр 1 на рис. 1 і 2) спостерігаються смуги валентних коливань карбонільної С=О групи (при 1715 см-1) метакрилатів, подвійних >С=С< (при 1630 см-1) зв'язків, а також декілька полос, зв'язаних з позаплощинними деформаційними коливаннями водню Н-С= при С=С зв'язках такого типу: Н2С=СН- (990 і 900 см-1), Н2С=С(СН3)-СОО- (940 см-1), -СН=СН- (транс) (965 см-1).

З підвищенням температури затвердіння в спектрах відбуваються певні зміни. В результаті тримірної радикальної співполімеризації (зшивки) ненасичених компонентів ролівсану кількість (концентрація) подвійних зв'язків усіх типів поступово зменшується приблизно на 85-90% і, відповідно, залишкова ненасиченість становить 10-15%. Відповідності до цього, інтенсивність вказаних смуг поглинання подвійних зв'язків знижується практично до нуля.

Водночас, на відміну від звичайних ненасичених полієфірних смол і олігоєфіракрилатів, у випадку затвердіння ролівсану спостерігається також високотемпературна (180-220⁰С) перебудова метакрилатних груп, які знаходяться в складі поперечних мостиків полімерної сітки, що утворилася в процесі тримірної співполімеризації компонентів ролівсану (мономерів і олігомерів).

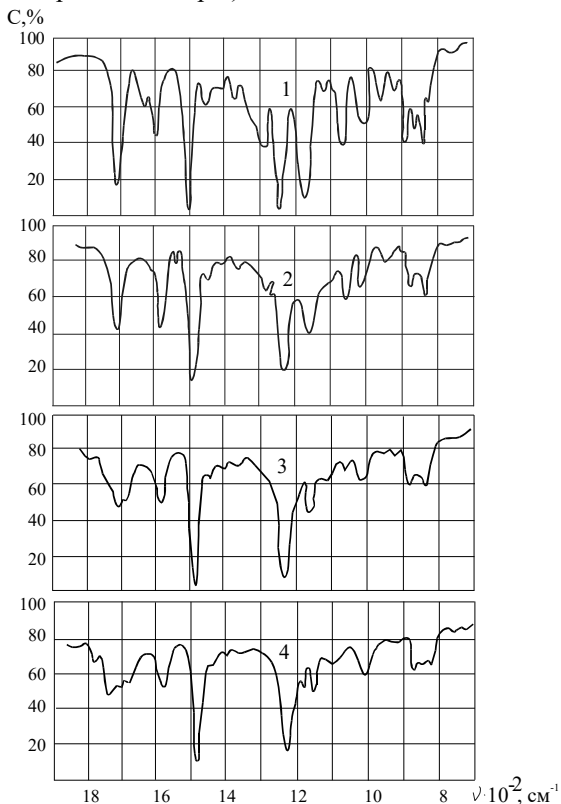


Рис. 1. ІЧ-спектри полімерного матеріалу А в процесі затвердіння до наступної температури, °С: 1 – до початку термopolімеризації при 20 °С; 2 – 170 °С; 3 – 190 °С; 4 – 220 °С

Ця перебудова відображається на ІЧ-спектрах таким чином, що інтенсивна смуга валентних коливань карбонільної групи (C=O) метакрилатів при 1715 см-1 спочатку розширюється і зміщується в область більш низьких частот, а саме до 1700 см-1, характерної для карбоксильної групи ланцюга метакрилової кислоти. Одночасно спостеріга-

ється різке збільшення інтенсивності смуг, які належать до кінцевих вільних груп ($\text{CH}_2=\text{CH-Ar}$). Це означає розщеплення поперечних мостиків у метакрилатних групах з утворенням вказаних структур. При подальшому нагріванні у цьому діапазоні температур спостерігається зникнення смуг ненасичених груп і розщеплення карбонільної полоси при 1700 см^{-1} на карбонільні смуги при 1800 , 1760 і 1670 см^{-1} . Карбонільні смуги при 1800 і 1760 см^{-1} характерні для ланок метакрилового ангідриду, а карбонільна смуга при 1670 см^{-1} – для ланок циклічного кетону (тетралону).

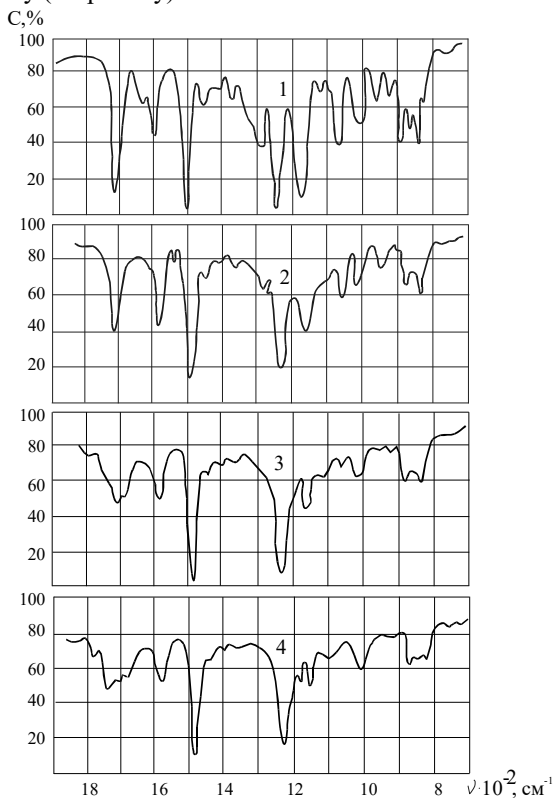


Рис. 2. ІЧ-спектри полімерного матеріалу Б в процесі затвердіння до температури, $^{\circ}\text{C}$: 1 – до початку термополімеризації при 20°C ; 2 – 170°C ; 3 – 190°C ; 4 – 220°C .

Процес високотемпературної перебудови ролівсанів завершується формуванням густосітчатих термостабільних полімерів з ароматичними, ангідридними і метилентетралоновими фрагментами.

3. ВИСНОВКИ

Таким чином, первинна і вторинна структури саженаповнених ролівсанів суттєво відрізняються одна від одної за хімічною і топологічною будовою і, відповідно, за властивостями.

Виявлено вплив складу полімерних шарів на зміни, які відбуваються в них при дії температури та лазерного випромінювання. Доведено спектроскопічними дослідженнями утворення в цих матеріалах при термополімеризації сіткових просторово-зшитих структур.

1. Майк Л. *Технологія прямого виготовлення форм глибокого друку для маркування продукції* // Друкарський кур'єр. – Львів. – липень-серпень 2002. – С.25-26.
2. *Современная глубокая печать* / Этцель Ф., Вольф Л., Шульц А., Мюллер Э., Леони Р., Присс П., Грайхен В., Цольке М., Шмидт Х., Ниссе Э., Науманн П., Буржардт, Кюн Х., Мартин О., Херольд Э., Хирземанн Х., Виттис М., Штарке Э., Рост, Берхт / Под ред. Эдмина А.Г.: Пер. с нем. - М.: Книга, 1980. - 312 с. 3. Ефремов С.В., Стругач В.А., Дубинская В.А. *Глубокая печать*. - М. Советская Россия, 1961. - 372 с. 4. *Технология изготовления печатных форм* / Васин Г.И., Лазаренко Э.Т., Полянский Н.Н., Пфейль К., Сулакова Л.И., Трауцеддел Р., Уарова Р.М., Шеберстов В.И. / Под ред. Шеберстова В.И. - М.: Книга, 1990. - 224 с. 5. Зайцев Б.А. *Закономерности образования, структура и свойства термостойких сетчатых полиаренов*: Дис...д-ра хим. наук: Ленинград: ИВС АН СССР, 1983.- 446 с. 6. Зайцев Б.А. *Синтез, структура и свойства термостойких и прочных сетчатых полимеров-матриц (связующих, компаундов) для полимерных композиционных материалов*. – Л.: Наука, 1988. – 280 с. 7. Зайцев Б.А., Киселева Р.Ф. *О механизме образования олигомеров на основе двухатомных вторичных жирноароматических спиртов* // *Высокомолекулярные соединения*. – 1981. – Т. 23А. - №8. – С. 1783-1790. 8. Зайцев Б.А., Федорова А.В., Киселева Р.Ф., Храмова Г.И. *Кинетика гомополимеризации двухвторичного ароматического гликоля в присутствии кислого катализатора* // *Высокомолекулярные соединения*. – 1983. – Т. 25А. - №5. – С. 1076-1081. 9. Зайцев Б.А., Храмова Г.И. *Полимеризационно-полициклоконденсационный метод получения сетчатых полимеров и армированных пластиков* // *Пластические массы*. – 1983. – №2. – С.59. 10. Зайцев Б.А., Храмова Г.И., Цыганкова Т.С., Данциг Л.Л. *Ролівсаны – термостойкие связующие для армированных пластиков* // *Тезисы докладов I-ой Всесоюзной конференции по композиционным материалам и их применению в народном хозяйстве*. – Том 1. - Ташкент. – 1980. – С.138-139. 11. Зайцев Б.А., Храмова Г.И., Цыганкова Т.С., Любимова Г.В. *Новое направление получения терморезистивных тепло- и термостойких полимеров* // *Химия и физика высокомолекулярных соединений*. – Л. – 1979. – С.33-34. 12. Зайцев Б.А., Храмова Г.И., Цыганкова Т.С., Киселева Р.Ф., Лойус Л.А., Бессонова М.И., Лебедева М.Ф., Захаров С.К. *Ролівсаны – новые связующие для термостойких и прочных армированных пластиков* // *Механика композитных материалов*. – 1982. - №5. – С.775-778. 13. Зайцев Б.А., Цыганкова Т.С., Гаркави С.Л., Гусарова И.О., Храмова Г.И. *Структура и свойства ролівсанов, отвержденных термическими и каталитическими методами* // *Механика композитных материалов*. – 1988. - №4. – С.579-584.

