

УДК 655.222.3

С. В. Медведев, ассистент (БГТУ); **С. А. Барташевич**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
Ж. С. Шашок, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФЛЕКСОГРАФСКИХ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ ПЕЧАТНЫХ ФОРМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ

В статье рассмотрены вопросы, касающиеся технологии изготовления флексографских фотополимерных печатных форм (ФПФ) и процессов, происходящих при полимеризации композиции ФПФ. Проведен анализ технологических особенностей формных процессов и их влияния на качество эксплуатационных свойств ФПФ. Предложен способ повышения тиражестойкости печатных форм, позволяющий улучшить эксплуатационные характеристики ФПФ, целенаправленно влияя на их физико-механические свойства. В работе также предложено объяснение с экспериментальным подтверждением теоретических основ физико-химических процессов, происходящих в фотополимерной композиции при воздействии УЗ-колебаний.

The problems, concerning photopolymeric forms composition and the processes which are taking place during polymerization of composition of photopolymeric plates are observed in the paper. The analysis of technological features forming processes and their influence on quality of operational properties photopolymeric printing plates is carrying out. The way of increase plate run length is offered, allowing purposefully to influence physicochemical properties of photopolymeric plates, improving their operational characteristics. In work the explanation of physical and chemical processes which take place in a photopolymeric composition at influence of ultrasonic fluctuations to experimental confirmation of the stated theoretical bases of process also is offered.

Введение. При большом разнообразии торговых марок пластин для изготовления флексографских фотополимерных печатных форм, выпускаемых различными компаниями, стоит отметить, что все они обладают сходными свойствами, а их обработка осуществляется по схожим технологиям.

В основе технологического процесса изготовления флексографских печатных форм (ФПФ) лежит полимеризация молекул, происходящая за счет воздействия УФ-излучения на молекулы фотоинициатора (экспонирования), которые инициируют процесс полимеризации свободных молекул мономера [1, 2].

Традиционный аналоговый процесс изготовления ФПФ включает в себя шесть последовательных технологических этапов, три из которых являются экспонированием.

К относительно новым способам изготовления флексографских печатных форм можно отнести цифровую технологию «Computer-to-Plate» (CtP).

Для технологии CtP используются специально разработанные для этого процесса фотополимерные пластины с черным масочным слоем. Технологический процесс отличается от традиционного принципом прямой цифровой записи растровой структуры на масочном слое без применения негатива [3].

Теоретическая часть. Несмотря на схожесть двух технологических процессов изготовления ФПФ, анализ полученных печатных форм показал отличие их качественных и эксплуатационных свойств.

Во-первых, это касается различной кривизны граней печатных элементов форм, изготовленных по цифровой и аналоговой технологиям (рис. 1).

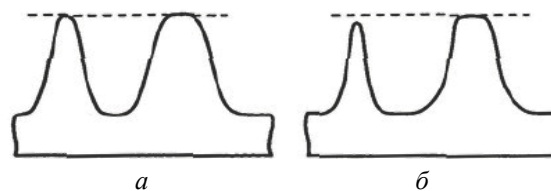


Рис. 1. Рельеф растровых фотополимерных форм, изготовленных по аналоговой (а) и цифровой (б) технологиям

Данное отличие профилей форм объясняется условиями их формирования при УФ-облучении. Образование печатного профиля с более широким основанием по аналоговой технологии объясняется тем, что облучение осуществляется через несколько сред, что вызывает рассеивание и частичное поглощение ультрафиолета [4].

Во-вторых, как видно из рисунка, размер минимального печатного элемента растрового изображения, полученного по аналоговой технологии, существенно больше размера такого же печатного элемента, полученного по цифровой технологии.

В-третьих, при монтаже печатных форм на формном цилиндре или гильзе происходит увеличение высоты растровых элементов в светах по отношению к растровым элементам в тенях, и тем более к плашкам. Причем растровые эле-

менты печатных форм, полученных по аналоговой технологии, выступают над плашечными, что приводит к их сильному растискиванию [2]. В формах, полученных по цифровой технологии, давление на растровых участках изображения уменьшается, что объясняется превышением плашек над растровыми элементами, а это благоприятно сказывается на выравнивании давления на различные участки формы.

При создании рельефной растровой структуры формы, обладающей высокими печатно-эксплуатационными характеристиками, важной задачей является придание ей гомогенных свойств.

Целью настоящей работы является повышение эксплуатационных свойств цифровых ФПФ путем улучшения их физико-механических показателей.

В статье [5] авторами проанализирована возможность применения различных способов модификации свойств полимерных материалов. В результате чего определены способ модификации — воздействие УЗ-колебаниями и возможные пути стабилизации свойств, полученных ФПФ, — передача структуре фотополимерной композиции УЗ-колебаний с дозированными энергетическими параметрами с целью деструкции некоторых связей, что позволит «включить» вторичный процесс полимеризации между образовавшимися микрорадикалами и полимерной цепью ФПФ.

Данная операция дала возможность увеличить дополнительную сшивку звеньев фотополимерной композиции. Кроме того, ИК-спектроскопия исследуемых фотополимерных пластинок фирмы Du Pont марки Cytel DPU (для цифрового экспонирования) позволила установить, что исследуемые образцы относятся к синтетическим каучукам. Проведенные эксперименты по воздействию УЗ-колебаний на ФПФ и анализ ИК-спектров облученных образцов показали перспективность применения такой операции для повышения качества ФПФ [6].

Для того чтобы количественно подтвердить воздействие УЗ-колебаний на фотополимерную композицию, авторами было разработано научное объяснение механизма физико-химических процессов, происходящих в ФПФ, и влияния этих процессов на печатные и эксплуатационные свойства фотополимерной композиции.

Очевидно, что прочность связей между отдельными атомами определяет физико-механические свойства материалов. Для оценки этой прочности используется понятие «энергия связи», которая определяется как работа, необходимая для разрыва этих связей во всех молекулах, составляющих 1 моль вещества, и измеряемая в джоулях на моль.

В химии прочность таких связей объясняется различными способами перекрытия электронных облаков, связываемых атомов. Прямое перекрытие электронных облаков образует так называемую σ -связь различных разновидностей. Связь между атомами, получаемая боковым перекрытием электронных облаков, называют π -связью, которая, как и в случае с σ -связями, в зависимости от вида перекрываемых облаков может иметь различную разновидность.

Из вышеприведенного описания физической природы этих связей очевидно, что π -связь возникает и возможна только вследствие образования кратных (двойных и тройных) связей и является менее прочной, чем σ -связь.

В нашем случае для обеспечения дополнительной сшивки молекул фотополимера, основу которого составляет синтетический каучук (полиизопрен) [5], необходимо разорвать слабую π -связь в двойной связи атомов углерода ($C=C$). Для этого необходимо приложить энергию большую, чем энергия этой связи, но меньшую энергии σ -связи. Средняя энергия σ -связи составляет 348 кДж/моль, а π -связи — 272 кДж/моль [7].

Тогда энергетические условия для ультразвуковых волн будут иметь вид: $272 \text{ кДж/моль} \leq E \leq 348 \text{ кДж/моль}$, где E — полная средняя энергия ультразвука, выделенная в одном моле вещества.

В результате воздействия УЗ-колебаний и в силу вышеописанных процессов в фотополимерных формах происходит разрыв π -связей и появляются свободные валентности, а макромолекулы полимера превращаются в макро-радикалы, имеющие в различных точках полимерной цепи незамещенные валентные связи.

В этом случае каждая новая полимерная цепь сможет присоединиться в виде боковой ветви к основной цепи макромолекулы, что значительно увеличит ее молекулярный вес и придаст разветвленную структуру (рис. 2). Таким образом, можно добиться дополнительной сшивки звеньев ФПФ, что позволяет улучшить их физико-механические свойства.

Процессы, происходящие в фотополимерных композициях на молекулярном уровне при облучении их ультразвуком, можно объяснить на базе волновой теории.

Известно, что каждая волна несет в себе некоторую энергию. Во время воздействия УЗ-волн на частицы фотополимера последние начинают колебаться, так как волны передают свою энергию этим частицам и тем самым распространяют ее по направлению распространения УЗ-волн. Таким образом, происходит распространение энергии в ФПФ.



Рис. 2. Химическая модель процесса полимеризации

Общая энергия частицы представляет собой сумму кинетической и потенциальной энергий. Энергия частиц во время их колебаний превращается из одной энергии в другую, суммарно оставаясь неизменной. Более того, во время распространения волн в ФПФ перенос вещества не происходит. Процесс распространения волн сопровождается лишь переносом (передачей) энергии [8].

Энергия, которую несут ультразвуковые волны, вызывает в среде ФПФ процессы, которые были описаны выше, а именно разрыв слабых π -связей с образованием радикалов. Рекомбинация радикалов приводит к образованию новых, более стабильных σ -связей как между молекулами полимера, так и между макромолекулами и молекулами мономеров. В результате происходит увеличение разветвленности макромолекул полимера и межмолекулярная «сшивка». Свойства структуры полимерной композиции становятся более однородными.

Для определения энергии УЗ-колебаний воспользуемся уравнением гармонических колебаний распространения волны вдоль оси ординат (y):

$$x = A \cos\left(\omega\left(t - \frac{y}{c}\right)\right), \quad (1)$$

где A — амплитуда колебаний; ω — частота колебаний; t — время; c — скорость волны.

Обозначив массу частиц фотополимерной среды через m , а скорость смещения этих частиц через V_k , можно записать их кинетическую энергию:

$$E_k^* = \frac{1}{2} m V_k^2. \quad (2)$$

Выразив массу как $m = \rho V_{06}$, где ρ — удельная плотность среды, а V_{06} — объем частиц среды, представив скорость V_k как первую производную гармонических колебаний (1) от x по t и выразив массу через объем, приведем уравнение (2) в виде

$$E_k^* = \frac{1}{2} \rho V_{06} A^2 \omega^2 \sin^2\left(\omega\left(t - \frac{y}{c}\right)\right). \quad (3)$$

Потенциальная энергия тех же частиц среды с объемом V_{06} подвергнутых относительной деформации dx/dy , будет следующей:

$$E_{\Pi}^* = \frac{1}{2} \frac{1}{\eta} \left(\frac{dx}{dy}\right)^2 V_{06}, \quad (4)$$

где dx — величина смещения частиц среды, отстоящих друг от друга на dy ; η — величина, характеризующая ширину потенциальной ямы.

Относительную деформацию в случае гармонических колебаний можно выразить как:

$$\frac{dx}{dy} = \frac{A\omega}{c} \sin\left(\omega\left(t - \frac{y}{c}\right)\right). \quad (5)$$

Исходя из этого равенства, уравнение (4) можно переписать:

$$E_{\Pi}^* = \frac{1}{2} \frac{1}{\eta} \frac{A^2 \omega^2}{c^2} V_{06} \sin^2\left(\omega\left(t - \frac{y}{c}\right)\right). \quad (6)$$

Суммировав равенства (3) и (6) и выразив скорость распространения волн в упругой среде как $c = \sqrt{\frac{1}{\eta\rho}}$, получим полную энергию частиц среды:

$$E^* = \rho A^2 \omega^2 V_{\text{об}} \sin^2 \left(\omega \left(t - \frac{y}{c} \right) \right). \quad (7)$$

Поскольку среднее значение квадрата синуса за период будет равно $1/2$, то уравнение (7) можно переписать как

$$\bar{E}^* = \frac{1}{2} \rho A^2 \omega^2 V_{\text{об}}. \quad (8)$$

Полная же энергия в одном моле вещества

$$\bar{E}^* = \frac{1}{2} M A^2 \omega^2, \quad (9)$$

где M — молярная масса вещества.

Сравнивая энергию, рассчитанную по формуле (9), со средней энергией σ - и π -связей, можно определить энергетические граничные условия ультразвуковых колебаний, которые зависят, как видно из приведенной формулы, от амплитуды и частоты этих колебаний. Кроме того, эти условия будут зависеть и от композиции облучаемой ФПФ, так как молярная масса фотополимера также определяется его композицией.

Экспериментальная часть. Для количественной оценки влияния УЗ-колебаний на степень сшивки фотополимерной композиции и установления зависимости величины этой сшивки от изменения некоторых физико-механических свойств ФПФ авторами произведены экспериментальные исследования.

Для этого спроектирована и изготовлена экспериментальная установка, состоящая из ультразвукового генератора (рис. 3) и рабочего инструмента ультразвукового облучения (рис. 4). Рабочий инструмент ультразвукового облучения выполнен в виде плиты из материала Д16Т, на рабочую поверхность которой посредством УЗ-преобразователей подводятся от УЗ-генератора электрические высокочастотные сигналы. Для преобразования этих сигналов в механические колебания использовались электроакустические преобразователи пьезоэлектрического типа с мощностью 50 Вт каждый.

Эксперименты на вышеописанной установке с целью определения влияния УЗ-колебаний на эксплуатационные характеристики ФПФ проводились с соблюдением следующей методики.

Для обработки УЗ-колебаниями использовались тестовые образцы, изготовленные из формных пластин Du Pont Cyrel DPU с записью на них 50%-ной растровой структуры. Запись растровой структуры и вся последующая обработка проводились на технологическом оборудовании «ФЛЕКСО ФОРС» по известной цифровой технологии.



Рис. 3. Ультразвуковой генератор



Рис. 4. Рабочий инструмент ультразвукового облучения

Тестовые фотополимерные образцы были разделены на пять групп, не считая контрольной. Каждая из пяти групп подвергалась УЗ-облучению с частотой 38 кГц на экспериментальной установке в течение 5, 10, 15, 20 и 25 мин соответственно. Контрольные образцы УЗ-облучению не подвергались. Исследования влияния ультразвуковых колебаний на некоторые физико-механические свойства тестовых образцов проводились на оборудовании и в лаборатории кафедры нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов с использованием соответствующих методик. Причем измерения плотности, в граммах на сантиметр кубический, относительного удлинения при разрыве, в процентах, прочности при растяжении, в мегапаскалях, определялись только для групп образцов, подвергнутых УЗ-облучению в течение 15, 20 мин и контрольной группы. Испытания проводились на специальном оборудовании:

— измерение плотности на плотномере XS 105 DU;

— измерение прочности при растяжении и относительное удлинение на разрывной машине с использованием стандартных методик.

Износостойкость тестовых образцов определяли по величине работы, затраченной на истирание объема образца ФПФ и проводили для образцов, подвергнутых УЗ-облучению в течение 5, 10, 15, 20 и 25 мин, а также кон-

трольной группы образцов. Испытания проводились на специальной машине марки МИ-2 с использованием соответствующей стандартной методики [9].

За показатель износостойкости испытуемых образцов принималось среднее арифметическое значение результатов трех пар образцов, разброс показаний которых не превышал 10%. Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Из приведенных значений видно, что сначала устойчивость к истиранию фотополимерных образцов с увеличением времени облучения ультразвуком возрастает. Это объясняется тем, что воздействие энергии ультразвуковых колебаний за этот период времени вызывает отщепление в отдельных линейных молекулах атомов или групп за счет разрушения слабых π -связей, в результате чего по месту разрыва образующиеся свободные валентности и макромолекулы превращаются в макрорадикалы. Рекомбинация макрорадикалов в результате воздействия ультразвука позволяет присоединяться им к основным полимерным цепям в виде боковых ветвей с образованием новых, более стабильных σ -связей, что делает структуру полимера разветвленнее, а значит, и прочее.

Однако, как видно по приведенным в табл. 1 значениям, избыточное облучение свыше 17 мин приводит к деструкции (разрушению) попереч-

ных сшивок и, возможно, полимерных цепей. Это объясняется тем, что количество средней энергии ультразвуковых колебаний в расчете на 1 моль вещества увеличивается, превышая граничные условия воздействия ультразвуковой энергии на полимерные связи, что приводит к разрушению обоих видов связей: полимерные молекулы становятся короче, а устойчивость к истиранию материала уменьшается.

Для подтверждения этих теоретических выкладок были проведены испытания на изменение способности к набуханию образцов из ФПФ.

С целью установления корреляционной зависимости между изменением набухания и стойкостью образцов облучение УЗ-колебаниями испытуемых образцов проводилось в тех же временных интервалах, как и в предыдущем эксперименте, а именно 5, 10, 15, 20 и 25 мин и контрольного образца без УЗ-облучения.

По мере изменения состава и структуры образцов в результате сшивки происходит потеря их способности набухать в обычных для каучуков растворителях, причем максимум набухания может служить показателем степени этой сшивки. Плотность поперечного сшивания, существенно влияющая на весь комплекс физико-механических свойств, является характеристикой, которая определяет степень сшивки полимера.

Таблица 1

Результаты испытаний по определению сопротивления образцов истиранию

Показатель	Временной интервал, мин						
	0	5	10	15	17	20	25
Масса образца:							
до истирания M_1 , кг	0,088030	0,095825	0,088420	0,091175	0,094725	0,089065	0,093130
после истирания M_2 , кг	0,087965	0,095780	0,088380	0,091140	0,094695	0,089020	0,093080
Потери массы $M_1 - M_2$, кг	0,000065	0,000045	0,000040	0,000035	0,000030	0,000045	0,000050
Плотность образца ρ , кг/м ³	1004	1004	1003	1003	1003	1003	1002
Работа трения A , Дж	376,329	370,991	370,991	365,653	354,977	338,963	338,963
Износостойкость (сопротивление истиранию) b , кДж/м ³	5,813	8,277	9,303	10,499	11,868	7,555	6,793

Таблица 2

Результаты измерений параметров пространственной сшивки полимеров методом равновесного набухания

Показатель	Временной интервал, мин						
	0	5	10	15	17	20	25
Плотность образца q , кг/дм ³	1,004	1,004	1,003	1,003	1,003	1,003	1,002
Начальная масса образца, г	0,0675	0,0745	0,0665	0,0700	0,0730	0,0735	0,0730
Масса образца, г, через:							
10 мин	0,1150	0,1220	0,1060	0,1055	0,1090	0,1170	0,1105
20 мин	0,1300	0,1405	0,1265	0,1155	0,1180	0,1400	0,1320
30 мин	0,1570	0,1615	0,1430	0,1315	0,1310	0,1610	0,1655
Густота пространственной сетки m_c	12	9	8,8	5,05	4,6	9,3	10
Средняя молекулярная масса участка цепи между узлами пространственной сетки M_c , г/моль	1281,9	961,4	939,1	538,9	490,9	992,5	1066,1
Максимум набухания полимера Q	1,537	1,354	1,332	1,018	0,920	1,379	1,466

Для количественной оценки плотности поперечной сшивки сетки полимеров авторы воспользовались методом равновесного набухания, который заключается в определении среднего числа отрезков между сшивками в одной единице объема полимера. И чем больше таких сшивок цепи в единице объема поперечно сшитого полимера, тем гуще сетка поперечных связей.

Определение параметров пространственной сшивки полимеров методом равновесного набухания, широко известное в экспериментальных исследованиях, проводилось по стандартной методике [10].

Данные результатов измерений по вышеназванной методике представлены в табл. 2.

Заключение. Приведенный в данной работе анализ технологических особенностей формных процессов и их влияния на качество эксплуатационных свойств ФПФ направлен на решение задачи повышения тиражестойкости печатных форм. В работе предложено научное объяснение физико-химических процессов, происходящих в фотополимерной композиции при полимеризации, и показан математический механизм воздействия УЗ-колебаний на эти процессы с экспериментальным подтверждением изложенных их теоретических основ. По результатам проведенной работы разработан способ, позволяющий, целенаправленно влияя на физико-механические свойства ФПФ, улучшить их печатно-технические качества. Этот способ дает высокоэффективный инструмент воздействия на физико-механические свойства и тем самым позволяет улучшать печатные и эксплуатационные параметры ФПФ.

Литература

1. Толкманцев, Д. Формный процесс высокой печати / Д. Толкманцев // Полиграфия. — 2006. — № 1. — С. 52–54.

2. Надирова, Е. Б. Цифровые технологии в формных процессах глубокой и флексографской печати / Е. Надирова. — М.: МГУП, 2006. — 72 с.

3. Полянский, Н. Н. Технология формных процессов: учебник / Н. Н. Полянский, О. А. Карташова, Е. Б. Надирова. — М.: МГУП, 2010. — 360 с.

4. Пипер, Х. Научные аспекты процесса изготовления флексографских фотополимерных форм и их практическое применение / Х. Пипер // Флексо Плюс. — 1998. — № 2.

5. Медведев, С. В. Методы и способы повышения качества флексографских фотополимерных форм / С. В. Медведев, С. А. Барташевич, Т. А. Ковальчук // Труды БГТУ. Сер. IX, Издат. дело и полиграфия. — 2008. — Вып. XVI. — С. 29–32.

6. Медведев, С. В. Гомогенизация структуры фотополимерных печатных форм флексографской печати ультразвуковыми колебаниями / С. В. Медведев, С. А. Барташевич, М. А. Тылецкая // Труды БГТУ. Сер. IX, Издат. дело и полиграфия. — 2009. — Вып. XVII. — С. 36–39.

7. Органическая химия: учеб. для вузов: в 2 кн. / под ред. Н. А. Тюкавкиной. — М.: Дрофа, 2002. Кн. 1: Основной курс. — 640 с. — (Высшее образование: Современный учебник).

8. Радж, Б. Применения ультразвука / Б. Радж, В. Раджендран, П. Паланичами. — М.: Техносфера, 2006. — 576 с.

9. Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении: ГОСТ 426-77. — Взамен ГОСТ 426-66; введ. 01.01.1978. — М., 1978.

10. Доровских, Г. Т. Определение параметров пространственной сетки вулканизаторов: метод. указания / Г. Т. Доровских, Н. Н. Отчаянный. — Л., 1969. — 22 с.

Поступила 16.05.2011