

УДК 655.225.3

Медведев С. В., аспирант; Барташевич С. А., доцент; Тылецкая М. А., аспирант

ГОМОГЕНИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ ПЕЧАТНЫХ ФОРМ ФЛЕКСОГРАФСКОЙ ПЕЧАТИ УЛЬТРАЗВУКОВЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ

The problems, concerning photopolymeric printing forms composition and the processes which are taking place during polymerization of photopolymeric composition of photopolymeric plates are observed in the paper. On the basis of IR-spectra data of samples plates for making the photopolymeric printing plates it is determined that the base of photopolymeric composition of photopolymeric printing plates is synthetic caoutchouc (polyisoprene). By means of infrared spectroscopy have obtained confirmation of availability application ultrasonic for homogenizing photopolymeric printing plates structure composition.

Введение. В последние годы происходит бурный рост флексопечатного производства. Значительной проблемой флексографской печати является нестабильность качества фотополлимерных печатных форм (ФПФ). Анализ брака показывает, что ФПФ теряют эксплуатационные свойства по следующим причинам: растискивание печатных элементов; «залом» формы вследствие ошибки печатника; выламывание частиц полимера на печатных элементах. Предполагается, что это происходит из-за неравномерной и (или) неполной полимеризации фотополлимеризуемой композиции (ФПК) ФПФ. Решить вышеуказанную проблему можно путем модификации полимера ФПФ. Оптимальным методом модификации ввиду объективных причин представляется ультразвуковая обработка [1].

Ультразвуковая обработка полимерных материалов ограничено используется в полиграфическом производстве, однако ее применение может существенным образом повлиять на свойства обрабатываемых материалов: изменение модуля упругости наружных и внутренних слоев полимера, снижение напряжения в полимерных покрытиях, повышение степени кристалличности образцов и их стойкости к воздействию климатических факторов, изменение адгезионной способности и вязкости [2–6]. Различия в результатах обработки обусловлены химической природой полимеров и параметрами ультразвуковых колебаний.

Целью данного исследования являлось изучение влияния ультразвуковых колебаний на структуру композиции флексографских ФПФ.

Основная часть. На первом этапе исследования было необходимо установить химическую природу основного компонента фотополлимерных форм. Известно, что композиция ФПФ состоит из эластомерного связующего (полимер или олигомер), ненасыщенного мо-

номера, фотоинициаторов и различных добавок (пластификаторы, воски, красители и т. д.). Точный химический состав композиции ФПФ является тайной производителей, но в литературе описано, к каким классам веществ относятся компоненты ФПФ. В качестве эластомерного связующего чаще всего используются синтетические каучуки [7, 8], олигоэфир и олигоуретанакрилаты [9]. В роли фотоинициаторов применяются в основном органические производные бензофенона, антрахинона, тиоксантона, ацилфосфиноксиды, пероксипроизводные [9].

В качестве объектов исследования были выбраны следующие пластины: DuPont Cyrel HIQ (для аналогового способа изготовления ФПФ) и DuPont Cyrel DPU (для цифрового). Спектральный анализ (ИК-спектроскопия) данных образцов показал, что их химический состав практически идентичен. Спектры образцов содержат полосы, отвечающие валентным (ν), деформационным (δ) и скелетным (γ) колебаниям как насыщенных углеводородных фрагментов, так и кратных связей [1, 10], что позволяет сделать вывод о наличии в составе полимерных образцов следующих групп и фрагментов: CH_2 , $\text{CH}_2\text{—CH}_2$, CH_3 , *цис*- и *транс*-дизамещенные и тризамещенные связи $\text{C}=\text{C}$. Полученные результаты согласуются с литературными данными по синтетическому полиизопрену [11]. Таким образом, исследуемые полимерные образцы относятся к синтетическим каучукам.

Процесс полимеризации ФПК происходит следующим образом: при воздействии на пластину УФ-излучения молекулы инициатора расщепляются на радикалы, которые присоединяются к молекуле мономера с образованием новых радикалов и т. д. В результате происходит пространственная «сшивка» частично ненасыщенных молекул полимера или олигомера,

т. е. удлинение полимерной цепи. Таким образом, в местах облучения в результате полимеризации происходит такое изменение первоначальных физических свойств материала, что связующий агент становится уже нерастворимым в определенных растворителях. При этом пластина сохраняет свою упругость и гибкость.

В ФПФ в отдельных звеньях линейных молекул после полимеризации могут находиться легко отщепляемые атомы или группы. Так как основой ФПК является каучук, то их отщепление может быть вызвано действием ультразвука. Дальнейший процесс представляется следующим образом: по месту отщепления таких атомов или групп останутся свободные валентности и макромолекула превратится в макрорадикал, имеющий в различных точках цепи незамещенные валентные связи. Каждая новая полимерная цепь сможет присоединиться в виде боковой ветви к основной цепи макромолекулы, что значительно увеличит ее молекулярный вес и придаст ей разветвленную структуру. Таким образом, можно добиться дополнительной сшивки звеньев ФПК.

Экспериментальная часть. Нами был проведен ряд экспериментов по воздействию ультразвуковых колебаний на ФПФ. В качестве материала для исследований были выбраны пластины DuPont Cyrel DPU.

Эксперименты проводились по нижеописанной методике.

Для исследований была изготовлена ФПФ в виде плашки, которая соответствовала всем требованиям техпроцесса, т. е. засвечена при помощи УФ-излучения с различными длинами волн (основное и дополнительное экспонирование). Из формы были вырезаны образцы размером 10×60 мм, для того чтобы их в дальнейшем можно было поместить в кювету ИК-спектрофотометра.

Образцы подвергались обработке ультразвуком со следующими параметрами: мощность установки – 5 Вт/см^2 , частота – 38 кГц , время одного цикла обработки – 20 мин. Для получения ультразвуковых колебаний использовалась ультразвуковая установка ВНТ 46 (рис. 1), изготовленная научно-технической ультразвуковой лабораторией «ВНТ» и состоящая из генератора ультразвуковых колебаний и ультразвукового пьезоэлектрического преобразователя. После обработки ультразвуком производился контроль за изменением твердости образцов посредством твердомера с диапазоном измерения 30–100 единиц по Шору (шкала А). Затем с образцов снимали ИК-спектры. Для записи ИК-спектров использовался ИК-спектрометр Magna System 760 производства компании Thermo Nicolet. Обработка ИК-спектров проводилась в пакете «ACD/SpecManager».



Рис. 1. Экспериментальная установка

Измерение образцов твердомером показало незначительное изменение их твердости в сторону увеличения (на 1–2 единицы) после первого цикла обработки. При последующих циклах обработки увеличение значений твердости образцов не происходило. Данный факт позволяет утверждать, что ультразвуковая обработка ФПФ существенным образом не влияет на качество печатных оттисков.

В то же время, анализ ИК-спектров образцов показал, что в спектрах образцов, подвергнутых обработке ультразвуком, наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения валентных и деформационных колебаний метиленовых групп (2917 , 2850 и 1448 см^{-1}) и снижение интенсивности сигналов валентных колебаний $=\text{C}-\text{H}$ (3025 см^{-1}) в сравнении со спектрами исходных необработанных образцов на $\approx 10\text{--}15\%$ (рис. 2).

Данный факт свидетельствует об уменьшении степени ненасыщенности макромолекул из-за дополнительной межмолекулярной «сшивки» композиции ФПФ в результате разрыва связей под действием ультразвука и образования новых (возможно, за счет участия молекул мономера). Таким образом, структура становится более однородной (гомогенной), что должно благоприятным образом повлиять на тиражестойкость ФПФ.

Кроме того, наблюдается смещение некоторых пиков на $\approx 1\text{--}2 \text{ см}^{-1}$ в сторону низких частот. Данные смещения могут происходить из-за наличия деформаций валентных углов и валентных связей в молекулах полимера [12, 13], которые исчезают после ультразвуковой обработки. Происходит снятие локальных напряжений (неоднородностей) в композиции ФПФ.

Процессы, происходящие в образцах на молекулярном уровне при обработке их ультразвуком, можно объяснить на базе волновой теории. Известно, что каждая волна несет в себе некую энергию. Во время распространения волнового цуга частицы среды совершают колебания, и волны движутся, т. е. энергия распространяется в среде в том же направлении, что и цуг. Когда частица среды совершает

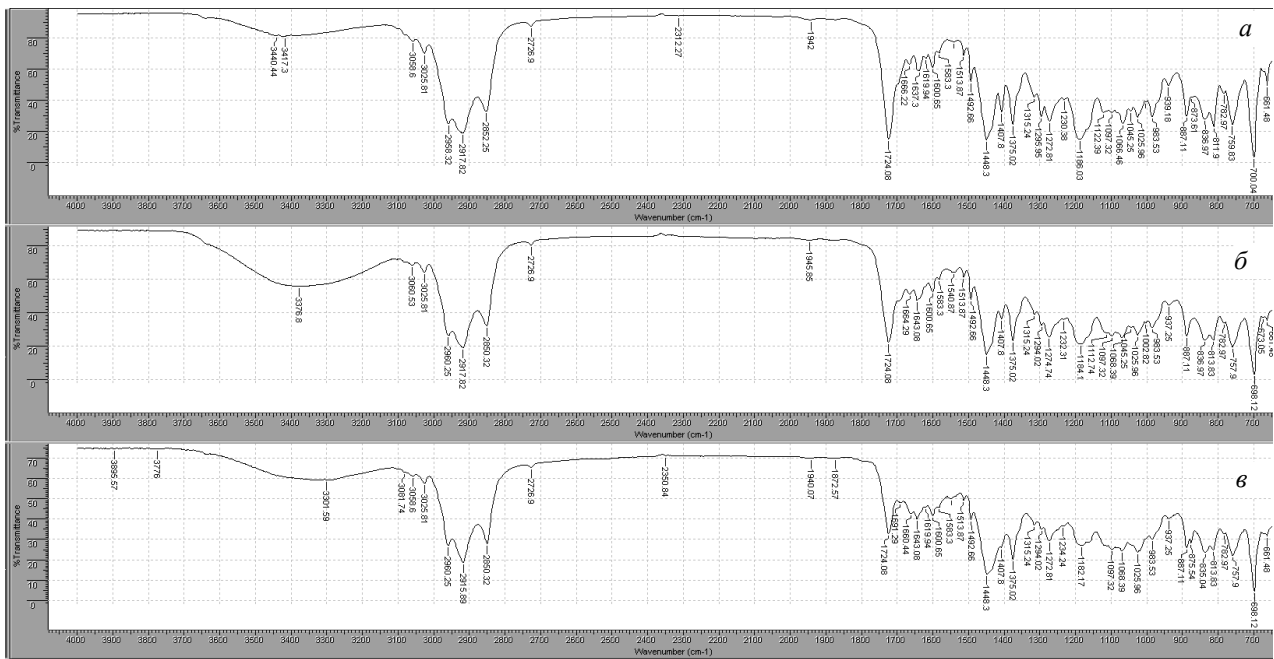


Рис. 2. ИК-спектры образца ФПФ (сверху-вниз): *а* — не подвергнутого обработке ультразвуком; *б* — обработанного 1 раз; *в* — обработанного 2 раза

колебания относительно своего среднего положения, она накапливает некоторое количество энергии. Колебание или возбуждение передается следующей частице, которая тоже начинает колебаться и т. д. Аналогичным образом передается или распространяется энергия от каждой вибрирующей частицы к следующей за ней. Таким образом, происходит распространение энергии в среде. Ее количество в расчете на одну секунду зависит от колебательной скорости частицы в среде.

Общая энергия частицы по своей природе представляет собой сумму кинетической и потенциальной энергий и остается неизменной. Тем не менее во время колебаний энергия частиц превращается из потенциальной в кинетическую и наоборот. Более того, во время распространения волны в среде не происходит переноса вещества, оно сопровождается лишь передачей энергии в направлении распространения волны [14].

Энергия, которую несут ультразвуковые волны, затрачивается на возбуждение полимерных молекул и молекул мономера, присутствующего в композиции. Под действием полученной энергии наиболее слабые связи (π -связи) разрываются и образуются радикалы. 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». Структура полимерной композиции становится более однородной (гомогенной).

Заключение. Результаты проведенных экспериментов подтверждают перспективность применения ультразвука для повышения качества ФПФ за счет гомогенизации их структуры.

Литература

1. 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.
2. Кестельман, В. Н. Физические методы модификации полимерных материалов / В. Н. Кестельман. – М.: Химия, 1980. – 224 с.
3. Стрепихеев, А. А. Основы химии высокомолекулярных соединений / А. А. Стрепихеев. – М.: Химия, 1976. – 440 с.
4. Сангалов, Ю. А. Полимеры и сополимеры изобутилена / Ю. А. Сангалов. – Уфа: Гилем, 2001. – 384 с.
5. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. – М.: Высш. шк., 1981. – 656 с.
6. Барамбойм, Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н. К. Барамбойм. – М.: Химия, 1978. – 384 с.
7. Пипер, Х. Научные аспекты процесса изготовления флексографских фотополимерных форм и их практическое применение / Х. Пипер // Флексо Плюс. – 1998. – № 2.
8. Сорокин, Б. Изготовление флексографских печатных форм [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://articles.pakker mash.ru/show_art.php?art=80. – Дата доступа: 10.06.2004.
9. Толкманцев, Д. Формный процесс высокой печати / Д. Толкманцев // Полиграфия. – 2006. – № 1. – С. 52–54.

10. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер; пер. с англ. Б. Н. Тарасевича. – М.: Мир: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.

11. O'Keefe, J. F. Identification of polymers by IR spectroscopy / J. F. O'Keefe // Rubber World. – 2004. – № 6.

12. Губанов, А. И. Механика полимеров / А. И. Губанов, В. А. Кособукин // Механика полимеров. – 1971. – № 4. – С. 579.

13. Веттегрень, В. И. Тепловые и флуктуационные деформации химических связей в поверхностных и граничных слоях полимеров / В. И. Веттегрень, И. И. Новак, В. Б. Кулик // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47; вып. 5. – С. 893–898.

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

Поступила 24.12.2008.