

Медведев С. В., аспирант; Барташевич С. А., доцент; Ковальчук Т. А., ассистент

МЕТОДЫ И СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ФЛЕКСОГРАФСКИХ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ ФОРМ

The problems, concerning photopolymeric forms composition and the processes which are taking place during polymerization of photopolymeric composition of photopolymeric forms and possible methods and ways of upgrading quality of the flexographic photopolymeric forms are observed in the paper. On the basis of IR-spectra data of samples plates for making the photopolymeric forms it is determined that the base of photopolymeric composition of photopolymeric forms is synthetic caoutchouc, as a result of review of methods and ways of upgrading quality of the flexographic photopolymeric forms the most perspective method has been defined. It is ultrasonic affecting.

Введение. Флексография – один из самых популярных в мире видов печати. Его широкое применение объясняется прежде всего тем, что он практически не имеет ограничений по типу запечатываемого материала.

Данное преимущество во многом обусловлено использованием эластичных фотополимерных материалов в качестве основы для изготовления печатных форм.

Необходимо отметить, что производство фотополимерных форм (ФПФ) довольно сложный технологический процесс, проходящий в несколько этапов. Кроме того, формы, готовые к применению, изготавливают в большинстве случаев из предварительно подготовленных «полуфабрикатов» — фотополимерных пластин.

Большинство фотополимеризующихся пластин для флексографской печати состоит из следующих частей:

– защитной пленки, которая служит для предохранения фотополимеризующегося слоя от светового излучения и внешних воздействий (эта пленка удаляется перед основным экспонированием);

– фотополимеризующегося полимерного (рельефного) слоя, формирующего возвышенные печатающие и углубленные пробельные элементы;

– подложки — основы для рельефа (печатающих элементов) из различных материалов (например из полиэфира).

Кроме перечисленных слоев, пластину снабжают покровным слоем, устраняющим прилипание негатива к фотополимеризующемуся слою при экспонировании, адгезионным и противоореальным слоями.

Фотополимерные формы изготавливаются по двум способам (аналоговый и цифровой). По своему составу и структуре пластины для цифрового способа изготовления ФПФ практически аналогичны пластинам для изготовления форм аналоговым способом [1]. Единственным отличием является черная маска, наносимая поверх фотополимерного слоя в цифровой пластине (масочный слой).

В связи с тем, что производство самой фотополимерной композиции, довольно наукоем-

кий процесс, в мире существует небольшое количество компаний, которые занимаются этим производством.

Стоит выделить 5 крупнейших из них: DuPont Cyrel (США); японская корпорация Ohka; немецкий концерн BASF; компания MacDermid Graphic Arts; фирма Pasanen (Финляндия). Компании предлагают пластины с толщиной от 0,67 до 6,35 мм и твердостью по Шору (шкала А) от 32 до 75 [1].

При всем разнообразии торговых марок флексографских пластин, выпускаемых различными компаниями, стоит отметить, что все они обладают сходными свойствами и их обработка осуществляется по аналогичным технологиям.

Основная цель проведенного исследования состояла в поиске методов и способов повышения качества (гомогенизации структуры) фотополимерных печатных форм флексографской печати. Возможные методы и способы были получены в результате литературного обзора методов модификации полимерных материалов.

Актуальность исследования подтверждается бурным ростом флексопечатного производства в последние годы. Кроме того, во всем мире наблюдается тенденция достижения новых и стабилизации присущих полимерам свойств с помощью различных способов обработки готовых полимерных изделий.

Основная часть. Значительной проблемой является нестабильность качества ФПФ. Это обусловлено различными факторами, главным из которых является большое количество этапов в техническом процессе изготовления готовой к эксплуатации ФПФ.

Анализ брака показывает, что ФПФ снимаются с тиражей 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 фотополимеризуемой композиции (ФПК) ФПФ.

Возможность применения различных способов модификации свойств полимерных мате-

риалов ограничена специфическими требованиями к этим свойствам. Значение каждого из показателей этих свойств должно находиться в строго определенных пределах. Ниже приведены основные требования к печатно-техническим свойствам ФПФ:

1. Тиражестойкость (стойкость к истиранию в процессе эксплуатации);
2. Адгезионная способность – способность формы воспринимать и передавать краску;
3. Деформационные свойства, которые обусловлены упругостью (твердость) ФПФ;
4. Эластичность.

Возможные пути модификации и стабилизации свойств полимерных материалов и изделий из них можно условно подразделить на механические, физические и химические, хотя чаще всего модификация и стабилизация полимера – это результат сложного механо-физико-химического процесса [2–4]. Как показывает анализ информационных источников [2–4], использование всех этих методов позволяет в значительной мере изменять физико-химические и эксплуатационные свойства готовых полимерных изделий.

Благоприятное изменение эксплуатационных свойств полимерных изделий достигается с помощью создания в твердом теле ударной волны путем взрыва, при вибрационной обработке [3].

Целенаправленно изменить свойства полимеров для повышения прочности, жесткости, теплостойкости, износостойкости позволяет применение различных видов излучений [5].

Термообработка оказывает существенное влияние на молекулярную подвижность, структурную упорядоченность, на различные физические и химические свойства кристаллических и аморфных полимеров. В литературе [6] отмечается, что под действием термообработки изменяется молекулярная и надмолекулярная структура и, как следствие, уменьшаются истираемость, коэффициент трения; повышается долговечность пленок, работающих в жидких средах [7]; уменьшается способность к трещинообразованию [8]; наблюдается упрочнение [9]; изменяются деформационные свойства и теплостойкость полимеров [10].

Изменения свойств полимерных изделий можно добиться и кратковременной обработкой их растворителями при повышенной температуре (КОР). Такая операция приводит к повышению ударной вязкости, микротвердости, разрушающего напряжения при растяжении. В литературе [11] это явление объясняется дополнительной термополимеризацией и увеличением сшивания полимера в поверхностном слое, а также залечиванием микротрещин. Эффект КОР значительно усиливается при введении в состав растворителей стабилизаторов.

Для обработки волокон и пленок успешно применяется термодиффузионная стабилизация [12,13]. Сообщается, что введение стабилизаторов и модифицирующих добавок в поверхностный слой возможно из различных сред, таких как вода, спирты, масла, а также из газовой фазы [14].

Ультразвуковая обработка увеличивает модуль упругости наружных и внутренних слоев полимерных материалов по сравнению с исходными, позволяет снизить напряжения в полимерных покрытиях, повышает степень кристалличности образцов и их стойкость к воздействию климатических факторов, изменяют адгезионную способность, влияет на вязкость олигомерных полимеров [3], но основное действие ультразвука на полимеры, и в частности каучуки – деструкция [15–18].

Следует учесть, что различные полимеры могут по-разному реагировать на одинаковые воздействия. Это существенно усложняет выбор наиболее перспективного метода.

Для предварительной оценки результатов воздействия на фотополимерные формы необходимо знать их химический состав или хотя бы класс веществ, к которому относится основной компонент фотополимерных форм.

Известно, что фотополимеризуемый слой ФПФ представляет собой композицию химических веществ. Основные компоненты ФПК также известны. ФПК содержит в себе эластомерное связующее (полимер или олигомер), ненасыщенный мономер, фотоинициаторы и различные добавки (пластификаторы, воски, красители и т. д.).

Точный химический состав композиции, из которой изготавливают ФПФ, является тайной производителей. Однако в литературе встречаются сведения относительно того, к каким классам веществ относятся компоненты ФПФ. Так, в статьях [19,20] сообщается о том, что в качестве эластомерного связующего чаще всего используются синтетические каучуки, по свойствам близкие к натуральному. Также встречаются сведения [21] об использовании в качестве олигомеров олигоэфиров и олигоуретанакрилатов, а также различных ненасыщенных полиэфиров.

В качестве фотоинициаторов используются в основном органические производные бензофенона, антрахинона, тиоксантона, асцилфосфиноксиды, пероксипроизводные [21].

Так как различные источники сообщают о различной природе олигомера, было решено провести спектральный анализ образцов пластин для изготовления ФПФ (ИК-спектроскопия).

В качестве объектов исследования были выбраны следующие пластины: DuPont Cyrel HIQ (для аналогового способа) и DuPont Cyrel DPU (для цифрового).

Сравнение ИК-спектров показало, что фотополимеризуемый слой обеих пластин практически идентичен, что подтверждает их одинаковый химический состав. Сравнение записанных ИК-спектров с ИК-спектром олигоуретанокрилата [22] показало, что в составе образцов, взятых для исследований, эластомерным связующим является не олигоуретанокрилат.

Спектры образцов (таблица) содержат полосы, отвечающие валентным (st), деформационным (δ) и скелетным (γ) колебаниям как насыщенных углеводородных фрагментов, так и кратных связей (данные полосы имеют среднюю и слабую интенсивность, что указывает на достаточно низкую степень ненасыщенности образцов). Анализ ИК-спектров 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 $\text{C}=\text{C}$ [23]. Таким образом, можно сделать заключение, что исследуемые полимерные образцы относятся к синтетическим каучукам.

Данные полимерные материалы содержат в качестве пластификаторов фталаты, которые проявляются в ИК-спектрах в виде полосы при 1725 см^{-1} [23].

Процесс полимеризации ФПК происходит следующим образом: при воздействии на пластину УФ-излучения молекулы инициатора расщепляются на радикалы. Эти радикалы присоединяются к молекуле мономера с образованием новых радикалов и т.д. В результате происходит удлинение цепи за счет реакции между молекулами мономера, а также происходит пространственная

Таблица
Данные ИК-спектров образцов пластин для изготовления ФПФ

Полоса поглощения, ν , см^{-1}	Отнесение
3026 сл.	=C-H st
2960 с.	-C-H st
2918 с.	-C-H st
2852 с.	-C-H st
2726 о.сл.	-C-H st
1638 ср.	C=C st
1449 с.	$\text{CH}_2 \delta$, $\text{CH}_3 \delta$ as
1375 с.	$\text{CH}_3 \delta$ sy
1186 с.	$\text{CH}_3 \gamma$
984 ср.	=C-H δ оор
936 сл.	=C-H δ оор
888 ср.	=C-H δ оор
836 ср.	=C-H δ оор
812 ср.	=C-H δ оор
760 ср.	$\text{CH}_2 \gamma$
699 с.	=C-H δ оор

«сшивка» частично ненасыщенных молекул полимера или олигомера. 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.

Вернемся к приведенным выше методам модификации полимерных материалов и рассмотрим их на возможность применения для повышения стабильности печатно-технических свойств ФПФ.

Методы модификации полимерных изделий, связанные с использованием излучений (γ -излучение, облучение рентгеновскими и лазерными лучами); термического (газопламенная и низкотемпературная обработки) и вакуумно-компрессионного воздействия (взрывное нагружение, обработка вакуумом) требуют применения энергоемкого, сложного и дорогостоящего оборудования, специальной подготовки обслуживающего персонала, значительных производственных площадей, особых мер по охране здоровья человека и окружающей среды, что исключает или ограничивает применение таких способов в технологии изготовления ФПФ.

Использование таких методов, как деформирование, периодическое деформирование (вибрационная обработка), воздействие электромагнитным полем (электроэрозионный, электроконтактный, электрохимический, импульсный методы), ограничено низкой технологичностью и малой эффективностью, а также отрицательным влиянием на отдельные свойства объекта. Так, например, обкатка роликом и взрывное нагружение могут изменить геометрические размеры печатающих элементов; электроэрозионный, электроконтактный, электрохимический способы требуют наличия электропроводности ФПФ и изменения состава ФПМ.

Применение термообработки при производстве ФПФ не дает желаемого результата. К тому же термообработка имеет недостаток – она существенно влияет на время изготовления ФПФ.

Применение диффузионной обработки, представляется весьма затруднительным и малоперспективным, ввиду необходимости подбора стабилизаторов и модифицирующих добавок, отвечающих жестким и весьма специфическим требованиям.

Проведенный анализ литературы также показал зависимость ультразвукового метода не только от параметров ультразвуковых колебаний, но и от химического состава объекта воздействия.

Заключение. В ФПФ в отдельных звеньях линейных молекул после полимеризации мо-

гут 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.

Исходя из вышеизложенного, наиболее целесообразным способом, позволяющим целенаправленно влиять на печатно-технические свойства ФПФ, по мнению авторов, является метод модификации структуры ФПК посредством приложения к ней ультразвуковых колебаний.

Литература

1. Нехорошева, А. Особенности изготовления флексографских фотополимерных форм [Электронный ресурс] 3 января 2008. — Режим доступа: <http://www.calculate.ru/book-prnfoto.html>.
2. Жиряков, Б. М. Нетрадиционные способы обработки материалов / Б. М. Жиряков, А. К. Фаннибо. — М.: ЦНИИПИ, 1976. — 24 с.
3. Кестельман, В. Н. Физические методы модификации полимерных материалов / В. Н. Кестельман. — М.: Химия, 1980. — 224 с.
4. Кестельман, Я. Н. Термическая обработка полимерных материалов в машиностроении / Я. Н. Кестельман. — М.: Машиностроение, 1968. — 268 с.
5. Модификация структуры и свойств полимеризационных пластмасс / Сборник научных трудов. Под ред. А. Г. Сироты. — Л.: ОНПО «Пластополимер», 1981. — 149 с.
6. Неверов, А. Н. Радиационная химия полимеров / А. Н. Неверов, Ю. В. Жерднев. — М.: Химия, 1966. — 179 с.
7. Методика оценки влияния стабилизаторов на термостабильность поликапроамида / А. Н. Мачюлис [и др.] // Заводская лаборатория. — 1968. — № 1. — С. 52–55.
8. О повышении теплостойкости капронового волокна / Берестнев В. А. [и др.] — Хим. волокна. — 1961. — № 4. — С. 26–28.
9. Магазинова, Л. Н. Поликарбонат в машиностроении / Л. Н. Магазинова [и др.]. — М.: Машиностроение, 1971. — 174 с.
10. Сакисян, Н. Е. О влиянии термической обработки на усталостные свойства нетканого стеклопластика / Н. Е. Сакисян // Изв. АН Арм. ССР. Сер. Механика. — 1972. — № 5. — С. 71–76.
11. Сапрогонас, И. И. Термодиффузионное упрочнение полимеров / И. И. Сапрогонас, А. В. Стинкас, А. Н. Мачюлис. — В кн.: Сопротивление материалов. Каунас, 1968. — С. 32.
12. Сапрогонас, И. И. Диффузионная стабилизация полимерных материалов / И. И. Сапрогонас, А. Н. Мачюлис // Пластические массы. — 1984. — № 6. — С. 18–19.
13. Упрочнение фотополимерных изделий из олигоэфиракрилатов в среде растворителей / Р. И. Мервинский [и др.] / Физико-химическая механика материалов. — 1974. — № 4. — С. 91–93.
14. Торнау, Э. Э. Долговечность диффузионно-стабилизированных полимерных пленок в жидких средах / Э. Э. Торнау, А. Н. Мачюлис // Механика полимеров. — 1967. — № 2. — С. 296.
15. Стрелихеев, А. А. Основы химии высокомолекулярных соединений / А. А. Стрелихеев. — М.: Химия, 1976. — 440 с.
16. Сангалов, Ю. А. Полимеры и сополимеры изобутилена / Ю. А. Сангалов. — Уфа: Гилем, 2001. — 384 с.
17. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. — М.: Высшая школа, 1981. — 656 с.
18. Барамбойм, Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н. К. Барамбойм. — М.: Химия, 1978. — 384 с.
19. Пипер, Х. Научные аспекты процесса изготовления флексографских фотополимерных форм и их практическое применение / Х. Пипер // Флексо Плюс. — 1998. — № 2.
20. Сорокин, Б. Изготовление флексографских печатных форм [Электронный ресурс] 10 июня 2004. — Режим доступа: http://articles.pakermash.ru/show_art.php?art=80.
21. Толкманцев, Д. Формный процесс высокой печати / Д. Толкманцев // Полиграфия. — 2006. — № 1. — С. 52–54.
22. Плиев, Т. Н. ИК- и ЯМР-спектры олигоуретанаакрилата ОУА-1 и эпоксиакрилового соединения ЭАС-650 Т / Т. Н. Плиев, О. Н. Карпов // Изв. высш. уч. завед. Химия и химическая технология. — 2007. — Т. 50, в. 1.
23. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. — Пер. с англ. — М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. — 438 с.