

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
УКРАЇНСЬКА АКАДЕМІЯ ДРУКАРСТВА

На правах рукопису
УДК 655.225: 655.223.3

КОЗАК
Олександр Петрович

ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЙНОЗДАТНІ МАТЕРІАЛИ
ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ФЛЕКСОГРАФСЬКИХ
ДРУКАРСЬКИХ ФОРМ НА ОСНОВІ
КАРБАМІНОВАНОГО ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ

05.05.01 «Машини, агрегати та процеси
поліграфічного виробництва»

А в т о р е ф е р а т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Л Ъ В І В — 1 9 9 5



00778318 (Y)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Українській академії друкарства.

Науковий керівник:

доктор хімічних наук, професор Шибанов Володимир Вікторович.

Офіційні опоненти:

1. Доктор хімічних наук, професор Суберляк Олег Володимирович.
2. Кандидат технічних наук, доцент Мервінський Роман Іванович.

Провідна організація - Відкрите акціонерне товариство

"Київська поліграфічна фабрика "Зоря".

Захист відбудеться "29" вересня 1995 р. о 14⁰⁰ год.
на засіданні спеціалізованої вченої ради К 04.11.02
Української академії друкарства (290020, Львів, вул. Підголосько, 19).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Української
академії друкарства (Львів, вул. Підвальна, 17).

Автореферат розісланий "28" серпня 1995 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат технічних наук, доцент

Дідич В.П.

ЛНБ ім. В. Стефа
АН України

Загальна характеристика роботи

Актуальність роботи. Останнім часом питання удосконалення властивостей та технології виробництва твердих фотополімерних матеріалів (ФПМ) в Україні набули особливого значення в зв'язку з їх масовим використанням у книжково-журнальному, газетному виробництві, виготовленні пакувальної та акцидентної продукції із застосуванням високого та флексографічного способів друку.

Виробництво водорозчинних твердих ФПМ, зокрема "ТІДРО-ФОТ", вимагає удосконалень, спрямованих на стабілізацію композиції у процесі синтезу та зберігання пластин, створення можливостей використання висококонцентрованих розчинів для виготовлення плівок неперервним способом, покращення необхідних фізико-механічних параметрів фотополімерних друкарських форм (ФДФ), призначених для флексографічного друку.

Одним із можливих шляхів вирішення цих проблем може бути використання карбамінованого полівінілового спирту (КПВС) як полімерної основи водорозчинних ФПМ.

Робота присвячена синтезу КПВС та фотополімеризаційно-здатних композицій (ФПК) на його основі, дослідженню фізико-хімічних та фотохімічних процесів у розчинах і плівках композицій, вивченню взаємозв'язку між хімічною будовою компонентів і властивостями матеріалів, вдосконаленню технології виготовлення та переробки ФПМ.

Актуальність науково-дослідних робіт цього напрямку була підтверджена включенням теми "Розробка матеріалів і технологічних процесів виготовлення водо- та органорозчинних флексографських фотополімерних матеріалів" у держбюджетну тематику Міністерства освіти України та ДКНТ на 1993-1995 рр.

Мета роботи. Розробка, дослідження та оптимізація композиційного складу ФПМ на основі карбамінованого полівінілового спирту для виготовлення еластичних водовимієних ФДФ.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні наукові та прикладні завдання:

- обґрунтувати вибір і оптимізувати синтез плівкоутворюючого компонента водорозчинних ФПМ - карбамінованого полівінілового спирту;

- дослідити інградієнти, які б забезпечували необхідну світлочутливість, оптичну прозорість та водорозчинність фотополімерних шарів (ФПШ);

- дослідити фізико-хімічні, спектральні, фізико-механічні, репродукційно-графічні та експлуатаційні властивості ФДФ, оптимізувати склад твердих ФПК;

- випробувати експлуатаційні параметри нових водорозчинних ФПМ.

Наукова новизна:

- Встановлено взаємозв'язок між умовами синтезу та властивостями карбамінованого і тіокарбамінованого полівінілових спиртів. Досліджена сумісність КПВС із компонентами ФПК.

- Виявлено характер впливу ступеня мікрогетерофазності ФПК на кінетику фотоініційованої полімеризації, оптико-спектральні, структурні та інші властивості ФПМ.

- Визначено оптимальний склад ФПК на основі КПВС для виготовлення флексографічних фотополімерних друкарських форм, а також ФПМ для форм високого та трафаретного друку.

- Запропоновано конструкцію багат шарової флексографічної ФДФ із використанням фотополімерних шарів, які мають різні параметри розчинності і фізико-механічні властивості.

- Запропоновано методи хімічної обробки ФДФ на основі полівінілового спирту (ПВС) чи КПВС з метою зниження величини набрякання у водному середовищі.

Рівень реалізації досліджень перебуває на стадії впровадження у виробництво, що підтверджується актами промислових випробувань, заявками на патенти про винаходи України і Росії.

Практична цінність та апробація роботи. Розроблено склад і технологію синтезу ФПК з переважним використанням вітчизняних матеріалів. Виготовлені нові водорозчинні друкарські форми, які у порівнянні з органічними ФДФ підвищують технологічні та якісні показники, знижують енергозатрати та трудомісткість, поліпшують умови праці та екологічність виробництва.

Результати роботи доповідалися на Сьомій республіканській конференції з високомолекулярних сполук (Рубіжне, 1991), Міжнародній конференції країн СНД з фотохімії (Київ, 1992), науковій конференції "Стан і перспективи розвитку хімічної науки та промисловості в Західному регіоні України" (Львів, 1994), Звітних науково-технічних конференціях УАД (Львів, 1991-1995).

Особиста участь. Автор самостійно виконав експериментальні дослідження синтезу і властивостей карбамінованого полівінілового спирту, водорозчинних ФІМ та композицій для виготовлення друкарських форм. Запропоновано проведення ряду досліджень, зокрема, для визначення структурних, оптичних та технологічних параметрів ФПК.

Основні положення дисертації відображені в 11 наукових публікаціях і заявці на патент на винахід.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, п'яти глав та загальних висновків. Матеріал викладений на 170 сторінках машинописного тексту, містить 59 рисунків і 30 таблиць. У бібліографії 205 найменувань робіт.

Додатки містять акти промислових випробувань, розроблені програми для ЕОМ та методи досліджень ФІМ.

Основні положення, що виносяться на захист:

- оптимізація синтезу та дослідження властивостей карбамінованого полівінілового спирту;
- фотополімеризаційноздатні композиції на основі КПВС;
- дослідження взаємозв'язку складу твердих фотополімеризаційноздатних композицій на основі КПВС з фізико-хімічними, технологічними властивостями і характеристиками ФІМ та ФДФ;
- методи хімічної обробки ФІМ на основі ПВС та КПВС для зменшення водопоглинання ФДФ.

Зміст роботи

У вступі дисертації обґрунтована актуальність роботи, охарактеризований ступінь вивчення проблеми, визначені мета, предмет і об'єкти дослідження, сформульована наукова новизна роботи та основні положення, що виносяться на захист.

Глава 1. Сучасний стан і перспективи розвитку фотополімеризаційноздатних матеріалів для виготовлення друкарських форм (літературний огляд)

На основі аналізу літератури розглядається сучасний стан та тенденції розвитку твердих фотополімерних матеріалів, призначених для виготовлення форм високого, флексографічного та офсетного видів друку.

Показано, що використання полівінілового спирту та його похідних дозволяє отримувати ФПМ з необхідними фізико-хімічними, фізико-механічними та експлуатаційними властивостями, а на їх основі високоякісні ФДФ.

Зважаючи на те, що в Україні у близькому майбутньому зберуться значні потужності високого друку, використання ФДФ, що стануть основним видом форм у цій технології, буде домінуючим шляхом науково-технічного прогресу у вітчизняній поліграфії. З урахуванням стану і тенденцій сучасного розвитку технологічних систем для виготовлення водовимивних ФДФ, а також оцінки можливого впливу на цей розвиток факторів науково-технічного прогресу, можна визнати водовимивні ФДФ, зокрема на основі ПВС, одними з найбільш перспективних форм високого, флексографічного та трафаретного видів друку.

Флексографічний спосіб друку (ФД) здобуває все більше прихильників на поліграфічних підприємствах країн Західної Європи та США. Згідно проведеного анкетування підприємств України та на нашу думку стійкому зростанню обсягів ФД сприяли:

- виробництво високоякісних твердих ФПМ, автоматизованого устаткування для їх обробки та досконалих друкарських машин, які дозволили підняти якість ФД до рівня, що забезпечив конкурентоспроможність з офсетним видом друку;

- кращі економічні показники ФД у порівнянні з глибоким та офсетним друком, особливо при малих та середніх тиражах, а також при частій зміні замовлень;

- універсальність друку на різноманітних матеріалах.

Наявний парк технологічного та друкарського обладнання, розвинута промислова база і потенціал вітчизняних досліджень флексографічних ФДФ зумовлюють перспективність розробки і впровадження водовимивних ФПМ, які забезпечують належну ефективність виробництва та якість продукції.

Глава 2. Об'єкти та методи експериментальних досліджень

Беручи до уваги фізико-хімічні, фізико-механічні та техніко-економічні показники ФПМ, створених на основі ПВС, а також потужну вітчизняну виробничу базу, було запропоновано використовувати як плівкоутворюючий полімер ФПК **полівініловий спирт**, а саме **марки 18/11 та ГФ** (ТУ 6-11-0209955-20-89) та його карбаміновані похідні.

За результатами безпосередніх досліджень, а також на основі аналізу літературних даних як зшивачі агенти використовували мономерні - похідні (мет)акрилової кислоти: **монометакриловий ефір етиленгліколю** (МЕТ) ТУ 6-01-1240-80, **диакрилат поліетиленгліколю** (ДАПЕГ-600) ТУ 6-01-2-419-75, **гліцидилметакрилат** (ГМА) ТУ 6-02-7-175-84, третинні аміни - **диметиламіноетанол** (ДМАЕ) ТУ 6-02-1086-71, **диметиламіноетилметакрилат** (ДМАЕМ) ТУ 38-403143-81, а також **2-оксі-3-диметиламінопропілметакрилат** (ОДЕАПМ) та **епоксиакрилат** на основі епоксидної смоли **ЕАС-ДЕГ-1**. Вміст основної речовини становив 95-99%. Очистку продуктів від домішок проводили за допомогою вакуумної перегонки або рідинною хроматографією на колонці.

Для ініціювання фотополімеризації використовували

2.2 диметоксі-2-фенілацетофенон (ч.) (ТУ 6-09-14-2424-83);

2.2 - дїзопропоксіацетофенон (ч.) (ТУ 6-09-14-197-90);

2.2 - ди(8-гідроксі(3,6-діоксаоктилокси))-1-фенілетанон.

З метою візуалізації ФМ та сенсїбілізації фотохімічних реакцій використовували **еозин Н** (ч.) (ТУ 6-09-183-75).

Для дослідження фотополімеризації ФМ зразки експонували УФ-випромінюванням в установці ФЭТ-70 з блоком ламп ЛУФ-80. Інтенсивність випромінювання контролювали універсальним експозиметром ДАУ-81 (точність вимірювань $\delta \pm 2\%$). Із спектрів пропускання, отриманих за допомогою спектрофотометра СФ-46 ($\delta \pm 1\%$), визначали оптичну густину речовин. Спектральні коефіцієнти дифузного $\tau_{\text{диф}}$ та інтегрального $\tau_{\text{інт}}$ пропускання, мутності Н отримано за допомогою спектрофотометрів СФ-18 та ФМШ-56 М ($\delta \pm 1-3\%$). Спектри ЯМР C^{13} , H^1 записували на спектрометрі "BRUCKER-400" при частоті 400 МГц, а ІЧ спектри на спектрометрі Specord IR-75 в діапазоні $400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$.

Фізико-механічні властивості ФМ вимірювали за стандартною методикою (ДСТ 11262-80) на розривній машині М-64 конструкції ФМІ АНУ ($\delta \pm 5\%$), еластичність - згідно ДСТ 210-75, твердість за Шор А - за ДСТ 24621-81, відносну деформацію стиску - на вертикальному товщиномірі ІЗВ-2 (ДСТ 4651-82, $\delta \pm 2\%$).

Реологічні параметри ФМК та розчинів полімерів досліджували на ротаційному віскозиметрі "Полімер РІЗ-1М" ($\delta \pm 2\%$).

Ступінь полімеризації ФПК визначали методом гел-золь-фракції (ДСТ 7738-79, $\delta = \pm 10\%$), а параметри набрякання - ваговим методом (ДСТ 12020-72, $\delta = \pm 5\%$).

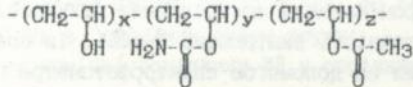
Вивчення репродукційно-графічних характеристик ФДФ проводили з допомогою бінокулярного мікроскопу МВС-9. Профіль друкарських елементів і глибину пробілів вимірювали на проекторі ЧП-2 з 50-кратним збільшенням ($\delta = \pm 2\%$).

Побудова графіків, графічна обробка даних та оптимізація процесів методами математичної статистики здійснювалась на персональних комп'ютерах з використанням пакету програм SURFER фірми GOLDEN SOFTWARE (США).

Глава 3. Синтез і властивості карбамінованого полівінілового спирту

Модифікація полівінілового спирту карбамідом у розчині чи розплаві дозволяє отримати високоеластичні полімери, які характеризуються стабільністю водних розчинів і можуть бути використані в ФПК.

Вудова синтезованого карбамінованого полівінілового спирту, за даними спектральних та хімічних досліджень, наступна:



$x = 62.0-98.75\%$ моль, $y = 0.25-20.0\%$ моль, $z = 1.0-18.0\%$ моль.

Реакція карбаміду з ПВС прискорюється в присутності каталізаторів (кислот Люїса). Карбамінування відбувається в середовищі апротонних розчинників, наприклад, диметилформаміду, диметилацетаміду, диметилсульфоксиду чи у розплаві сечовини. Температура реакції залежить від природи розчинника і лежить у межах 150...175 °С.

Аналіз експериментальних даних показує, що ступінь заміщення ПВС карбаматними групами залежить від часу реакції, співвідношення компонентів і типу каталізатора. Збільшення вмісту карбаміду (рис.1) в реакційній суміші або часу реакції супроводжується симбатним зростанням ступеня карбамінування.

Введення в макромолекулу ПВС гідрофільних карбаматних груп не погіршує його розчинності, але спричиняє інший характер міжмолекулярної взаємодії і фізико-хімічних властивостей.

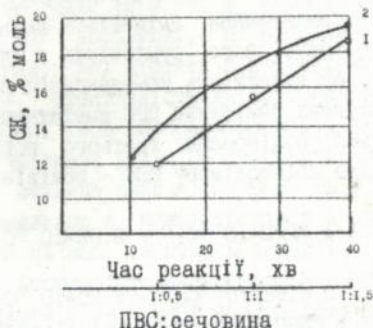


Рис.1 Залежність ступеня карбамінування ПВС 55/12 від часу реакції (2) та співвідношення компонентів (1). Розчинник - диметилформамід, температура 150 ± 5 °С.

Це підтверджується зменшенням характеристичної в'язкості водного розчину від 0.290 дл/г для ПВС 7/1 до 0.208 дл/г для КПВС 7/1 при 25° С. Молекулярна маса у процесі карбамінування не змінюється.

Однією з найбільш важливих технологічних характеристик ФПК при їх переробці у фотополімерні матеріали є в'язкість розчину. Карбамінування призводить до її зменшення та підвищення розчинності у воді порівняно з немодифікованим полімером. Водночас підвищується стабільність водних розчинів, що разом із зменшенням в'язкості вигідно вирізняє КПВС як плівкоутворюючу основу фотополімерних композицій. Використання стабільних висококонцентрованих розчинів на основі КПВС дозволяє скоротити час процесу виготовлення фотополімерної плівки.

Карбамінування впливає на фізико-механічні властивості ПВС. Так, навіть невелике заміщення карбаматними групами на порядок зменшує значення рівноважного модуля еластичності (табл. 1).

Таблиця 1
Зміна рівноважного модуля еластичності ПВС в залежності від ступеня карбамінування

Полімер	Вміст груп ацетатних, карбаматних % моль	Температура склування, °С	Рівноважний модуль еластичності, МПа
ПВС 55/12	13.5	0	46.8 + 0.5
ПВС 7/1	1.0	0	40.9 + 0.5
КПВС 55/12	13.5	20.7	3.0 + 0.5
КПВС 7/1	1.0	8.5	3.5 + 0.5

Приєднання карбаматних фрагментів до ПВС підвищує гнучкість ланцюга. В процесі карбамінування змінюється параметр розчинності полімеру, що поліпшує його сумісність з іншими компонентами ФПК. Визначено, що залежність комплексного параметру розчинності δ від ступеня заміщення ПВС ацетатними та карбаматними групами описується поліномами третього порядку (коефіцієнт кореляції 0.97) для співполімеру ПВС - полівінілацетат (ПВА):

$\delta_1 = 14.602 - 7.909 \cdot 10^{-2} C_1 + 4.7273 \cdot 10^{-4} C_1^2 - 2.02 \cdot 10^{-6} C_1^3$;
для співполімеру ПВС - КПВС:

$\delta_2 = 14.601 - 6.221 \cdot 10^{-2} C_2 + 3.6168 \cdot 10^{-4} C_2^2 - 1.39 \cdot 10^{-6} C_2^3$,
де C_1 і C_2 - мольна доля ПВА і КПВС у співполімері (% моль).

Важливою характеристикою КПВС як плівкоутворюючого матеріалу є сумісність з іншими полімерами і мономерами: полівінілпіролідом, калієвою сіллю бутадієн-нітрил-метакрилатного каучуку, гліколями, гліцерином, сечовиною, диметилфталатом.

На основі результатів проведених досліджень можна стверджувати:

1) Карбамінований полівініловий спирт, який містить 3-20% моль карбаматних груп:

а) характеризується високою розчинністю у воді і твердістю в межах 35-75 од. Шор А;

б) синтезують в середовищі апротонних розчинників чи розплаві сечовини (150-170 °С) при еквімолярному співвідношенні ПВС - сечовина впродовж 0.5-4.0 год. Очистку полімеру від непрореагованої сечовини та продуктів реакції здійснюють осадженням реакційної суміші у розчин ацетон:метанол з подальшою екстракцією в ацетоні.

2) Карбамінований полівініловий спирт із ступенем заміщення карбаматними групами 10-20% моль завдяки добрій сумісності з компонентами фотополімерних композицій і високій еластичності може бути використаний як основа фотополімеризаційноздатних матеріалів для флексографічних друкарських форм, а також інших видів друку.

Глава 4. Розробка фотополімеризаційноздатних композицій на основі карбамінованого полівінілового спирту та дослідження їх властивостей

Порівняння ефективності різних фотоініціаторів у твердій полімерній матриці за величиною виходу гель-фракції (ГФ) та

ступенем зшивки композиції на основі КПВС і мономерної фази ГМА:МЕГ:ДМАЕ (2:1:1) з концентрацією фотоініціатора 0.0015 моль/см³ показують, що найбільший вихід ГФ спостерігається у плівках, які містять 2.2-диметоксі - 2 - фенілацетофенон (кеталь). Ефективність дізопропоксіацетофенону та 2.2 - ди (8 - гідроксі (3.6-диоксаоктилмоксі))-1-фенілетанону дещо нижча і максимальний вихід ГФ становить 60% і 70%. Це відповідає величині ступеня зшивки ФПК 0.97 та 1.18 відповідно. Знайдено, що оптимальною є концентрація 2.2-диметоксі-2-фенілацетофенону в межах 5% мас. на суму мономерів.

Особливістю застосування кеталю в ФПК на основі ПВС та похідних є те, що у водних розчинах він схильний до викристалізації. Для розчинення фотоініціатора в композиції необхідна певна концентрація органічних розчинників.

Під дією ультрафіолетового випромінювання в системі тверда полімерна матриця - мономер - фотоініціатор проходять перетворення, наслідком яких є значна зміна оптичних характеристик ФПМ, що впливає на градієнт освітленості фотополімерного шару. Визначено, що коефіцієнт дифузного пропускання фотополімерних друкарських форм "ГІДРОФЮТ" у межах 320-440 нм змінюється з часом експонування від 6-8 до 15-70 %, а розсіювання досягає 80 %. Це сприяє фотополімеризації в неосвітлених ділянках під пробілами фотоформи (табл.2).

Дослідження показали, що для вибору прозорих та гомогенних систем на основі КПВС слід використовувати низькомолекулярні водорозчинні мономери, що сприяє утворенню ізотропних структур з меншим розсіюванням світла і рівномірній зшивці ФПК.

Розміри включень мономерів в полімерній матриці перебувають в залежності ОДЕАПМ > ГМА >> МЕГ - 1.9 > 0.93 >> 0.1 (мкм). Концентраційному розподілу мономерної фази в полімері характерна залежність МЕГ>>ГМА>ОДЕАПМ. При полімеризації основна маса мономеру залишається в макровключеннях, але деяка частина дифундує в полімерну матрицю. Можливе утворення зон з різною концентрацією мономеру і внутрішніх напружень.

При виготовленні ФПМ на основі полівінілового спирту виникають небажані ефекти, зокрема, внутрішні напруження, які призводять до деформації друкарських елементів. Деформації в полімерах викликають у багатьох випадках орієнтацію молекул з напрямку дії прикладеної сили.

Параметри ФПК КПВС 18/11:мономер:кеталь (100:40:2)
(ступінь карбамінування КПВС - 15.6% моль)

Мономер	Експозиція, Дж/м ²	Пропускання, $\tau_{\text{інт.}}$ %			Мутність Н, %		L, мкм
		360 нм	400 нм	500 нм	360 нм	400 нм	
ГМА	0	62	86	85	70	84	0.93
	2400	26	81	86	60	27	
МЕГ	0	71	84	84	21	29	<0.1
	2400	45	80	81	33	32	
ОДЕАПМ	0	63	74	73	50	80	1.9
	2400	26	74	74	50	32	

Мутність Н = $\tau_{\text{диф.}} / \tau_{\text{інт.}}$. L-середній розмір включень.

Дослідження ФПМ у поляризованому світлі показали, що, крім наявної неупорядкованої структури на макрорівні, на проходження світла суттєво впливає орієнтований стан молекул полімеру і мікровключень, який викликає відомі поляризаційні ефекти. На рис.2 у полярній системі координат показана зміна ступеня поляризації плівок ФПМ ($P = I_{\text{пр}}/I_0$) від кута орієнтації площин поляризації лазерного випромінювання та матеріалу. Ступінь поляризації плівок ФПМ має періодичний характер і описується, згідно з законом Малюса, функцією з максимумом, близьким до кута 45° між площинами поляризації лазера та поляроїда, характерним для матеріалів з властивістю двопронезаломлення. Збільшенню ефекту асуву вектора поляризації на $\pi/4$ в процесі фотополімеризації найбільше сприяє підвищення прозорості, що зменшує дію деполаризаційних ефектів, які виникають внаслідок високої мутності плівок неекспонованого ФПМ.

Враховуючи найбільшу сумісність МЕГ з КПВС, запропоновано використовувати його як основний мономер, який забезпечує високі оптичні показники фотополімерних шарів (ФПШ) при достатніх ступенях перетворень. При розподілі МЕГ в матриці ФПК характерна відсутність великих гетерофаазних включень, що зменшує розсіювання. Для отримання прозорих плівок в композиції КПВС:МЕГ запропоновано додавати мономери ГМА і ОДЕАПМ, яким характерне зниження параметрів розсіювання і поглинання в процесі експонування за рахунок більшої прозорості системи.

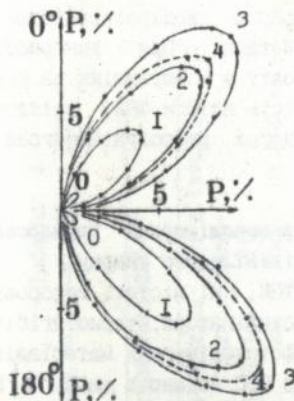


Рис. 2. Зміна ступеня поляризації ФПМ на основі ПВС ГФ у процесі експонування.

0 - неекспонована;

1 - 100 Дж/м²;

2 - 200 Дж/м²;

3 - 1200 Дж/м²;

4 - 6000 Дж/м².

Дані таблиці 3 характеризують вплив концентрації мономерів на вихід геліфракції модельних композицій на основі КПВС. Концентрація мономеру до 20% на полімер в усіх випадках призводить до незначного ступеня перетворень і зміни параметрів зшивки. Оптимальною є концентрація мономеру 40% на полімер і більше. Ефективними мономерами при фотополімеризації в матриці КПВС є МЕГ, ГМА і ОДЕАГМ, вихід геліфракції з якими перевищує величину масової концентрації мономера до фотополімеризації. Це свідчить про ефективне зв'язування макромолекул КПВС полімерами, які утворилися.

З метою одержання добре сумісних з ПВС та КПВС ненасичених сполук синтезували біфільнорозчинні мономери - продукти взаємодії гліцидилметакрилату з водою та діолами. Продукти виділені та ідентифіковані, зокрема, за допомогою ¹H та ¹³C ЯМР спектроскопії.

Таблиця 3

Залежність максимального виходу геліфракції композицій КПВС-мономер-кеталь від концентрації мономеру (вміст фотоініціатора 2% мас.). Експозиція Н_D-22000 Дж/м² повного світла ламп ЛУФ-80.

Назва	Концентрація мономеру, % мас. на полімер		
	10	20	40
ГМА	15.2	22.6	41.0
МЕГ	16.8	24.0	47.0
ОДЕАГМ	7.1	37.7	47.2
ДАПЕТ (600)	12.6	26.0	34.5
ЕАС-ДЕР-1	19.2	26.2	31.5
Суміш ГМА- МЕГ-ДМАЕ (2:1:1)	-	-	78.3

Речовини характеризуються доброю водорозчинністю та сумісністю з іншими метакрилатами. При використанні 2,3-дигідроксипропіл-2-метилпропеноату в композиціях на основі КПВС спостерігається висока прозорість плівок ФПШ, світлочутливість ФПМ та стабільність ФПК, добрі репродукційно-графічні параметри ФДФ.

Глава 5. Розробка та дослідження фотополімерних друкарських форм на основі карбамінованого полівінілового спирту

На основі КПВС запропоновано ФПК, які містять водорозчинні мономерні, фотоініціатори, пластифікатори, термоінгібітор. Порівняльний аналіз характеристик фотополімерних матеріалів на основі карбамінованого і звичайного ПВС подано в табл. 4. Видно, що композиції, синтезовані з використанням ПВС 7/1, характеризуються значною в'язкістю вже при 25% концентрації водних розчинів і нестабільні при збереженні. Використання КПВС майже в 3 рази зменшує час вимивання форм і збільшує стабільність розчинів. ФДФ, одержані з ФПК на основі КПВС, характеризуються високими репродукційно-графічними характеристиками (РГХ) (видільна здатність 100 мкм, роздільна здатність - до $120 \text{ см}^{-1}</math>) і відносно низькою твердістю (60-70 од. Шор А). Це дозволяє рекомендувати їх як формний матеріал для флексографічного друку. Для офсетних негативних копіювальних шарів оперативної поліграфії розроблено композицію, яка характеризується значною світлочутливістю (тексп.-30-40 сек.) та якісними РГХ (видільна здатність-100 мкм, роздільна здатність - до $100 \text{ см}^{-1}</math>).$$

Для оптимізації складу композицій використано багатofакторний математичний метод, який дозволяє розв'язувати задачі оптимізації технологічного експерименту, реалізованого згідно матриці планування $N \times N$ з достовірною точністю. За допомогою програми, складеної згідно запропонованого алгоритму, знайдено, що в композиціях на основі полівінілового спирту оптимальними є вміст мономерної фази - 44.6% на полімер, фотоініціатора 2.4% на суму мономерів, термоінгібітора 0.6% на суму мономерів, а часом експонування 2 хвилини під повним світлом ламп ЛУФ-80.

Для компенсації деформацій друкарських елементів розроблено багат шарову ФДФ з світлочутливим шаром на основі КПВС, у якій як демпфер використовується шар екструдованої ФПК на ос-

Таблиця 4

Характеристики фотополімерних матеріалів на основі КПВС і ПВС

Характеристики ФПК				Характеристики ФПФ						
ком- позиції	Полімер	Умовна в'язкість водного розчину, с		Стабільність 50 % розч., діб	Час експозиції, хв.	Час вимивання, хв.	Роздільна здатність, см ⁻¹	Видільна здатність, мм	Кут в'язкості, град.	Твердість, од. Шор А
1	КПВС 55/12	3	45	10	2	3	100	50	60	60
2	КПВС 55/12	3	45	12	2	3	100	40	65	65
3	КПВС 55/12	3	45	12	3	3	110	50	60	70
4	КПВС 55/12	3	45	10	2	3	100	50	65	65
5	КПВС 55/12	3	45	10	2	3	90	55	65	70
6	КПВС 55/12	3	45	15	2	3	90	50	55	60
7	ПВС 7/1	70	гель	гель	2	8	100	50	60	90
8	ПВС 7/1	70	гель	гель	2	8	110	55	60	95

* - в'язкість водних розчинів (25 та 50 %-них) визначали методом кульки, що падає.

нові блокспівполімерів ІСТ-20 або ДСТ-25. Використання для демпферного шару органорозчинних полімерів дозволяє поглиблювати пробільні елементи, не пошкоджуючи при цьому друкарські.

Результати проведених досліджень деформаційних властивостей ФДФ на основі КПВС дозволили зробити наступні висновки:

1. Плівки, виготовлені методом поливу ФПК, дозволяють отримувати високоеластичні ФДФ з часткою пластичної деформації не більше 6-7%.

2. Синтезовані ФПМ можуть бути використані для виготовлення ФДФ, призначених для друку на полімерних плівках (поліетилені, поліпропілені, полівінілхлориді, полістиролі).

3. Порівняльні характеристики флексографічних ФДФ свідчать, що запропонований матеріал за деформаційними параметрами близький до форм Nyloflex FA (ФРН) і за часткою пластичних деформацій конкурентноспроможний з пластинами Elasion (Японія).

4. На деформаційні властивості ФПМ суттєво впливають параметри експозиції та освітленість. Характер зміни показників деформації ФПМ на основі КПВС у процесі експонування має логарифмічний характер. Залежності параметрів деформації від величини експозиції описуються функціями:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{загальна}} &= -1.77196 \ln H_D + 49.662 (\%); \\ \epsilon_{\text{пруж.}} &= -1.37299 \ln H_D + 13.611 (\%); \\ \epsilon_{\text{еласт.}} &= -0.55290 \ln H_D + 10.652 (\%); \\ \epsilon_{\text{пласт.}} &= -1.86823 \ln H_D + 21.397 (\%); \\ \sigma_{\text{пруж.}} &= 0.25510 \ln H_D + 3.599 (\text{МПа}), \end{aligned}$$

де H_D - експозиція ($\text{Дж}/\text{м}^2$).

При дослідженні тиражестійкості друкарських форм на основі КПВС встановлено, що вони мають значну стійкість до абразивного стирання. В реальних умовах друку форми оцінюються тиражестійкістю не нижчою 200000 відбитків при задовільній якості друку. Вивчення характеру зношування ФДФ показало, що на глибині 35-95 мкм у ФПМ на основі ПВС або КПВС існує прошарок, у якому абразивне стирання мінімальне.

На набрякання водовимивних ФДФ найбільше впливають розчинники, до складу яких входить вода. Відбувається інтенсивне адсорбування вологи, яке призводить до приросту маси на 60-90%, протягом години. На величину набрякання також впливає присутність в розчинниках агресивних для ПВС речовин, особливо аміаку.

Величину набрякання зменшує наявність органічних речовин. Слід зазначити, що приріст маси форми у випадку застосування гідрофільних розчинників фарб з домішками води призводить до різкого падіння фізико-механічних параметрів водорозчинних ФДФ. Величина руйнівного напруження при розтягу σ_p знижується за добу в 20-30 разів (до величини 0.1 - 0.2 МПа), що в умовах друку призведе б до руйнування форм.

При використанні фарб, де розчинником є лише органічні речовини, рівень набрякання значно нижчий - у розчинників фарб ФУШІ приріст маси протягом години становить 3.5%, а у розчинника етанол:бутанол:етилацетат - 6.8%. Абсолютні розміри зразків майже не змінюються. При набряканні спостерігається деяке пониження твердості - приблизно на 3-4 од.Шор А і підвищення еластичності, що сприяє покращенню деформаційних властивостей ФДФ, очевидно, за рахунок пластифікації.

Вивчали, також вплив обробки готових форм на основі ПВС різними реагентами на фізико-механічні властивості та ступінь набрякання. Під дією розчинів на основі диізоціанатів та формальдегіду набрякання водорозчинних ФДФ у воді знижується в 3-4 рази. Максимальний приріст маси при обробці диізоціанатом знижується з 265 до 104% при часі обробки 60 хв. Водні розчини формальдегіду ефективніше діють на ФПК на основі ПВС. Так, ступінь набрякання в даному випадку зменшився від 151 до 39% при обробці протягом 60 хв.

Процес зміни середньої швидкості набрякання $W_{сер.} = f(t_{обр.} \text{ (хв.)})$ від часу обробки описується залежностями:

для розчину на основі формальдегіду -

$$W_{сер.} = 6.80854t^{-0.352255} \text{ (\%/хв.)}$$

для розчину на основі диізоціанатів -

$$W_{сер.} = -0.11417t + 11.419 \text{ (\%/хв.)}$$

Результати дослідження фізико-механічних властивостей плівок ВДФ на основі ПВС свідчать, що при обробці диізоціанатом спостерігається незначне зменшення σ_p та твердості плівок, і збільшення модуля Юнга, а у випадку обробки розчином на основі формальдегіду вказані параметри зменшуються: модуль еластичності в 1.5 рази, твердість - до 90 од.Шор А.

7. Наявні тенденції розвитку флексографічного виробництва у світі і Україні підтверджують перспективність використання водовимивних флексографічних друкарських форм. Використання полівінілового спирту і його модифікацій як основи друкарських форм за рахунок високих фізико-хімічних, технічних і економічних показників веде до інтенсифікації процесів формного виробництва.

Основний науковий зміст дисертації викладено в наступних друкованих працях:

1. Васишак М.О., Козак О.П. Модифікація полівінілового спирту для одержання флексографського матеріалу. // Поліграфія та видавнича справа. -1993. - № 28. - С. 24-27.

2. Шибанов В.В., Козак А.П. Фотополімеризующая композиция для изготовления водорастворимых фотополімерних печатных форм. // Заявка на Патент на изобретение России № 94-011022/04. МКІ 6 G 03 F 7/027 /Решение о выдаче патента на изобретение от 28.02.1995.

3. Шибанов В.В., Худяков І.О., Козак О.П. Карбамінований полівініловий спирт - плівкоутворююча основа фотополімерних друкарських форм. // Укр. поліграф. ін-т. Львів, 1994. - 11 с. / Деп. в ДНТБ України. -30.04.94. # 895. -Ук. 94.

4. Шибанов В.В., Козак А.П. Водовымываемые фотополімерные печатные формы на основе поливинилового спирта. // Укр. поліграф. ин-т. - 28 с. / Деп. в ГНТБ Украины. - 21.06.1994. - #1204. -Ук 94.

5. Козак А.П., Маик В.З. Новая полиграфическая техника. //Деп. в НИИ "Информпечать". -Бюлл. # 4. - 1990.

6. Козак О.П., Васишак М.О., Шибанов В.В. Синтез карбаминированных и тиокарбаминированных поливиниловых спиртов. //Тезисы седьмой республиканской конференции по ВМС. -Рубежное, 1991. -С.211.

7. Лапшин А.В., Козак А.П., Мизяк В.Л. Олигомерные фотоинициаторы на основе производных ацетофенона. //Тезисы международной конференции по фотохимии. -Киев, 1992. -С.195.

8. Козак О.П., Васишак М.О., Шибанов В.В. Синтез карбамінованого ПЕС в розплаві та дослідження його властивостей //Тези звітної науково-технічної конференції ... УПІ ім. Ів. Федорова. -Львів, 1993. -С.66.

9. Козак О.П. Водорозчинні флексографські матеріали на основі полівінілового спирту // Тези звітної науково-технічної конференції ... УПІ ім. Ів. Федорова. - Львів, 1993. - С.102.

10. Козак О.П., Шибанов В.В. Дослідження фотополімеризаційноздатних матеріалів в поляризованому світлі // Тези доповіді наукової конференції "Стан і перспективи розвитку хемічної науки та промисловості в Західному регіоні України". Львів: ДУ "Львівська політехніка". - 17-19 травня 1994. - С.112

11. Козак О.П., Васшак М.О., Шибанов В.В. Визначення сумісності систем карбамінований полівініловий спирт-мономер-фотоініціатор. // Тези доповіді на звітній конференції ... УАД. Львів, 1995. - С.67.

12. Васшак М.О., Козак О.П. Дослідження реологічних та пластоеластичних властивостей карбамінованого полівінілового спирту. // Тези доповіді на звітній конференції ... УАД. - Львів, 1995. - С.75.

Здобувач



Козак О.П.

Козак А.П. Фотополимеризационноспособные материалы для изготовления флексографских печатных форм на основе карбаминированного поливинилового спирта.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.05.01 "Машины, агрегаты и процессы полиграфического производства". Украинская академия печати, Львов, 1995.

Защищаются исследования синтеза фотополимеризационноспособных материалов на основе карбаминированного поливинилового спирта, предлагаемые для изготовления форм флексографского и других видов печати. Установлено, что фотополимеры на основе карбаминированного поливинилового спирта характеризуются повышенной эластичностью и водорастворимостью. Печатные формы имеют малую величину набухания в спирто-эфирных растворителях печатных красок. Использование водорастворимого фотополимерного слоя улучшает экологические условия производства и изготовление флексографских печатных форм.

Kozak A. Photopolymerizable materials for fleksographic plates based upon carbaminated (poly)vinyl alcohol. Ukrainian academy of printing. Lwiw, 1995.

Dissertation sublimated for candidate of technical sciences degree by specialization 05.05.01 'Machines, agregates and processes of poligraphic industry'. The investigations of photopolymerizable materials syntesis based upon carbaminated (poly)vinyl alcohol for production of fleksographic and other different printing plates are defended. It is established that photopolymers based upon carbaminated (poly)vinyl alcohol have improved elasticity and solubility in water. Printing plates obtained from this material have low value of swelling in alcohol-ester solvents of inks for printing. Employment of watersoluble photopolymeric layers improwes the ecological condition of labour on factories printing industry.

Ключові слова: карбамінований полівініловий спирт, фотополімеризаційноздатні матеріали, фотополімеризація, флексографія.

Підписано до друку 29.03.95 Формат 60x84/16. Обсяг 1 др. лист.
Зам. 179. Тираж 100. Безплатно. Віддруковано офсетним способом
в учбово-експериментальній типографії УАД. Львів. Личаківська, 3.

454162

Безплатно

1/В 32.889

АВ 32.889