

На правах рукопису

ГРИНЬКЕВИЧ
Василь Мйронович

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ
ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЙНОЗДАТНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ
ВОДОДИСПЕРГУЮЧИХ СОПОЛІАМІДІВ ДЛЯ ФОРМ
ТРАФАРЕТНОГО ДРУКУ

Спеціальність 05.05.01. - «Машини, агрегати та процеси
поліграфічного виробництва»

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

ЛЬВІВ - 1996

АВ 34.195

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Українській академії друкарства та Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України

Наукові керівники: Заслужений діяч науки і техніки України,
доктор хімічних наук, професор
Кравчук В. А.,
доктор хімічних наук, професор
Шилов В. В.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, провідний науковий
співробітник Нестеров А. Є.,
кандидат технічних наук, доцент
Мервінський Р. І.

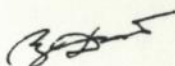
Провідна організація: Український науково-дослідний інститут
поліграфічної промисловості ім. Т. Г. Шевченка

Захист відбудеться «29» березня 1996 р. о 16⁰⁰ годині
на засіданні спеціалізованої вченої ради К 04.11.02 в Українській
академії друкарства за адресою: Україна, 290020, м. Львів,
вул. Підголокко, 19.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці академії,
за адресою: 290006, м. Львів, вул. Підвальна, 17.

Автореферат розіслано «28» лютого 1996 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

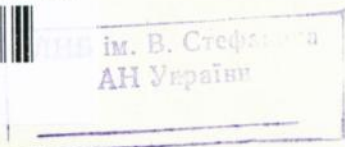


Дідич В. П.

ЛННБ України ім. В. Стефаніка



00740206 (J)



ДВ-34.195

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Проблеми поліпшення якості та вдосконалення технології виготовлення фотополімеризаційноздатних матеріалів набули останнім часом особливого значення у зв'язку з розширенням використання цих матеріалів у поліграфії, радіоелектроніці та приладобудуванні.

У виробництві широко застосовуються композиції для твердих копіювальних шарів, розроблені в УАД на основі вододиспергуючих сополіамідів. Однак неповнота одержаних на сьогодні експериментальних даних і теоретичних узагальнень обмежує можливості наукового прогнозування щодо максимального використання властивостей цих матеріалів. Зокрема виготовлення трафаретних друкарських форм на основі вододиспергуючих сополіамідів потребує поліпшення технологічних показників та стабільності друкарських форм (копіювальних шарів), досягнення однофазності фотополімеризаційноздатної системи, забезпечення водовимивання неекспонованих ділянок, підвищення тиражостійкості, створення екологічно чистих технологій.

Саме тому актуальними є дослідження особливостей фізико-хімічних перетворень компонентів композиції та їх взаємозв'язку і взаємовпливу в композиції (температурні переходи, фазовий та структурний стан, дифузія води, гетерогенність та гомогенність композиції та ін.) у процесі виготовлення трафаретних форм.

Дана робота присвячена встановленню і дослідженню взаємозв'язку структури і фізико-хімічних властивостей фотополімеризаційноздатних композицій (ФПК) у процесі виготовлення трафаретних друкарських форм на основі вододиспергуючих сополіамідів.

Актуальність науково-дослідних робіт цієї проблематики підтверджена бюджетною темою Б-502-94 Міністерства освіти України та госпдоговірною 524-94 на 1994-1996 рр.

Мета роботи. Дослідження і встановлення залежності між структурними перетвореннями і фізико-хімічними властивостями вододиспергуючих сополіамідів та ФПК на їх основі при виготовленні трафаретної друкарської форми; виявлення залежності між структурою базового компонента та технологічними і експлуатаційними характеристиками форми (стійкість до води, еластичність, спектральна чутливість, графічно-репродукційні показники та тиражостійкість) і оптимізація складу композиції.

Наукова новизна:

- встановлено взаємозв'язок між режимами синтезу і фазово-структурними перетвореннями водорозчинного компонента сополіамідів (полімеру на основі етиленділгіколевої кислоти та піперазину - ЕП), а також температурою його склування. В умовах високотемпературного синтезу отримано полімер, в якому при температурі 257-260°C відбуваються перетворення молекулярної структури - термоаморфізація ЕП;

- виявлено, що в бінарній системі (етилендигліколева кислота та пиперазин + адіпінова кислота та гексаметилендіамін - ЕП+АГ) збільшення вмісту ЕП зумовлює пониження температури та ентальпії плавлення системи і підвищення температури її склування; зростання вмісту ЕП від 60 до 90% зумовлює перехід системи з фазово-дисперсного до стану безперервної матриці. Виявлено також співіснування ефектів між- і внутрішньомолекулярних взаємодій у системі ЕП+АГ+Н₂О; при цьому доведено, що зменшення коефіцієнта колективної дифузії молекул води в системі зумовлено іммобілізацією колективних дифузійних мод;

- встановлено, що модифікація сополіамідів домішкою ПА 6/66 приводить до структурних перетворень у кристалічній фазі сополіамідної матриці та зміни характеру гетерогенності сополіамідів, а також появи ефектів зміни температури та ентальпії їх плавлення;

- доведено, що формування сітчастої структури швидкозшиваючим компонентом, розподіленим в аморфних ділянках полімерної матриці, приводить при УФ-отвердненні до зменшення розмірів мікрообластей гетерогенності ФПК та різкого підвищення температури її склування;

- доведено, що вміст компонентів ФПК, їх взаємодія і взаємовплив на фізико-хімічні та структурні перетворення при виготовленні трафаретних друкарських форм зумовлюють формування їх технологічних та експлуатаційних параметрів (водовимивання, фоточутливість, репродукційно-графічні показники, тиражостійкість та інші). Сформульовані передумови оптимізації складу і режим обробки ФПК в залежності від призначення і умов експлуатації трафаретних друкарських форм.

Практична цінність роботи полягає в тому, що внаслідок проведених досліджень виявлені особливості сополіамідів, наповнених модифікуючою добавкою, які можуть бути використані при виборі оптимального складу ФПК. Регулювання їх властивостей забезпечує високі експлуатаційні характеристики зазначених матеріалів. Отримані результати дозволяють використовувати структурні та фізико-хімічні особливості ФПК, як тих, що вже застосовуються у виробництві, так і для розробки нових на основі вододиспергуючих сополіамідів з метою досягнення оптимальних експлуатаційних характеристик.

Апробація роботи. Результати роботи доповідалися на науково-технічних конференціях професорсько-викладацького складу, наукових працівників, аспірантів УАД (1992-1995 рр.), 34-й ювілейній науково-технічній конференції, присвяченій 60-річчю Московської державної академії друку (м. Москва, 1990 р.), на п'ятій конференції з проблеми хімії та фізико-хімії олігомерів (м. Черноголовка, 1994 р.), на Першій Українській конференції «Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем» (м. Львів, 1993 р.), на Українському постійно діючому семінарі з проблем фотохімії світлочутливих мономер-олігомерних і полімерних систем (м. Львів,

1993 р.), на 10-ій науково-технічній конференції Укр. НДІ СВД (м. Київ, 1995 р.).

Особистий внесок автора. Автор самостійно виконав теоретичні та експериментальні дослідження структурних властивостей модифікованих вододиспергуючих сополіамідів (МВС) і ФПК на їх основі, що дозволило встановити оптимальний склад вихідних компонентів полімерного матеріалу та досягти підвищення експлуатаційних показників трафаретних форм.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, п'яти розділів та загальних висновків. Матеріал викладений на 164 сторінках машинописного тексту і містить 81 рисунок і 10 таблиць. У бібліографії приведено 226 найменувань робіт.

Основні положення, що виносяться на захист:

- результати досліджень взаємозв'язку режимів синтезу і фазово-структурних перетворень водорозчинного компонента сополіамідів (ЕП) і дані про вплив його вмісту на ефекти між- і внутрішньомолекулярних взаємодій у системі ЕП+АГ+Н₂О;

- виявлений механізм впливу модифікації системи ЕП+АГ на структурні перетворення в кристалічній фазі сополіамідів та формування сітчастої структури в аморфній фазі сополіамідної матриці і зміну гетерогенності ФПК;

- умови оптимізації складу ФПК і режимів її обробки в залежності від призначення та умов експлуатації трафаретних друкарських форм на основі вододиспергуючих сополіамідів і створення матеріалів з наперед заданими властивостями.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтовано актуальність роботи, сформульовані мета та напрями досліджень, викладено основні положення, що виносяться на захист.

В першому розділі - «Сучасний стан, проблеми на перспективи використання фотополімеризаційноздатних систем для форм трафаретного друку» - проаналізовано вітчизняні та зарубіжні літературні джерела, присвячені розробкам та вивченню властивостей копіювальних шарів для трафаретного друку. Визначено роль полімерного компонента як визначальної складової у виготовленні ФПК. Встановлено, що копіювальні шари на основі вододиспергуючих сополіамідів цілком відповідають сучасному стану та тенденціям розвитку технологічних схем при виготовленні трафаретних фотополімерних друкарських форм (ТФДФ).

Проблеми створення вододиспергуючих сополіамідів і їх ужитку для виготовлення трафаретних друкарських форм присвячено багато наукових публікацій, автори яких засвідчують технологічну придатність цих матеріалів

для таких друкарських форм і, більше того, вказують на перспективність їх подальшого і більш широкого застосування, і в свою чергу на необхідність глибше вивчити фізико-хімічні процеси структурних перетворень та їх вплив на фізико-механічні та технологічні властивості цих матеріалів. Слід підкреслити, що особливості фізико-хімічних перетворень, які відбуваються в процесі виготовлення трафаретних форм, вивчені ще недостатньо, а це обмежує можливості максимально реалізувати їх технологічні та експлуатаційні достоїнства.

На основі аналізу літературних даних обґрунтовано мету та завдання власних досліджень.

У другому розділі - «Об'єкти та методики досліджень» - охарактеризовано об'єкти та методи експериментальних досліджень.

Об'єктами дослідження були обрані поліаміди на основі солей адипінової кислоти та гексаметилендіаміну (АГ) і етилендігліколевої кислоти та піперазину (ЕП), модифіковані домішками ПА 6/66.

Мономерний компонент - сіль АГ відповідає ТУ 6-03-418-77. Сіль ЕП синтезували із етилендігліколевої кислоти ТУ 6-01-3-497-77 і піперазину ТУ РРЗ 324-67 за відомою методикою. Поліамід ПА 6/66 відповідає ОСТ 6-05-437-78.

За фотоініціатор використовували суміш метилового, ізопропілового та ізобутилового ефірів бензоїну - триногал-14, а зшиваючим компонентом служив пентаеритриттриакрилат (ПЕТА). Синтез проводили при трьохетапному температурному режимі.

Фізико-механічні властивості плівок, відлитих з розчинів модифікованих поліамідів, оцінювали величиною показника руйнуючого напруження і відносного видовження при розтязі. Плівки випробували машиною ZM-40 (Німеччина) на розрив - згідно з ГОСТом 14230-81 і на відносне видовження - згідно з ГОСТом 210-75.

УФ-отвердження ФПК здійснювали лампами ЛУФ-80. Енергетична освітленість в площині експонування складала 45 Вт/м². Експозицію контролювали дозиметром УД-20 (точність вимірювання $\delta = \pm 5\%$).

Для одержання структурних характеристик досліджуваних систем проводили широко- та малокутову рентгенографію на дифрактометрах типу ДРОН-2,0 та МУД (ІХВС НАН України).

Теплофізичні властивості полімерів досліджували за такими характеристиками: температура склування та плавлення, ентальпія плавлення, напівперіод кристалізації. Для цього використовувався прецизійний мікрокалориметр ДСМ-2М. Відтворювання результатів складало 0,5 К.

Динамічні явища, які відбуваються у досліджуваних системах при взаємодії з водою (коефіцієнт та механізм самодифузії, коливальні і дифузійні рухи атомів і молекул), були досліджені із застосуванням методів

непружного та квазіпружного розсіювання теплових нейтронів. Відповідні дослідження були проведені на багатодетекторному нейтронному спектрометрі, що встановлений на першому горизонтальному каналі реактора ВВР-М ІЯД НАН України.

Залежність ступеня полімеризації копіювального шару від його складу визначали за методом золь-гель-фракції, виходячи з теорії розрахунку структурних параметрів зшитих полімерних систем Флорі-Ренера ($\delta = \pm 5\%$).

Репродукційно-графічні показники отриманих графаретних форм визначали з допомогою мікроскопу типу ИЗА-2.

Тиражостійкість графаретних форм установлювали за допомогою приладу ИМР з навантаженням на ракець 190 Н/м. Циклічність повзуна складала 60 цикл./хв.

Побудову графічних залежностей, математичну обробку одержаних результатів здійснювали на комп'ютерах типу IBM PC/AT/486 з використанням пакетів прикладних програм Surfer for Windows, Grapher for Windows фірми Golden Software та табличного процесора Supercalc 5 фірми Computer Associates, Inc. (США). Криві апроксимувались сплайн-функціями п'ятого порядку.

Розділ 3. «Дослідження структури та властивостей сополіамідів з водорозчинними фрагментами у ланцюгу».

Вдосконалення фізико-хімічних, фізико-механічних та оптичних властивостей копіювальних шарів може бути науково обґрунтованою лише за умов знання особливостей структуроутворення твердих ФПК протягом усього циклу їх виготовлення, починаючи з тонкої та гетерогенної структури їх базового компонента - вододиспергуючого сополіаміду.

До важливих характеристик полімерів належать дані про температурні переходи склування, плавлення, ентальпія плавлення та швидкість ізоtermічної кристалізації.

Якщо полігексаметиленадіпамід (ПА 66) добре вивчений, то відомостей щодо полімеру на основі солі ЕП на цей час фактично не існувало. Традиційний процес конденсації солі ЕП (при 260°C) показує, що за цих умов утворюється аморфний полімер, нездатний до будь-яких структурних перетворень в діапазоні температур від 100° до 280°C. Про можливість кристалізації в цих умовах даного полімеру в літературних джерелах не згадується.

Проведення синтезу в розчині при температурі 180°-200°C дало змогу отримати кристалічний полімер, що відповідає за своїми властивостями описаному в літературі (рис. 1а).

Дані калориметрії, рентгенографії та оптичної спектроскопії засвідчили, що при температурах 250°C відбуваються термоініційовані хімічні перетворення полімеру на основі солі ЕП. При цьому поступово підвищується

температура склування (T_g) і проходить його повна аморфізація (рис. 16). Структура саме такого полімеру (а не вихідного полімеру на основі солі ЕП) є подібною до структури системи, отриманої в результаті синтезу при 260°C в масі.

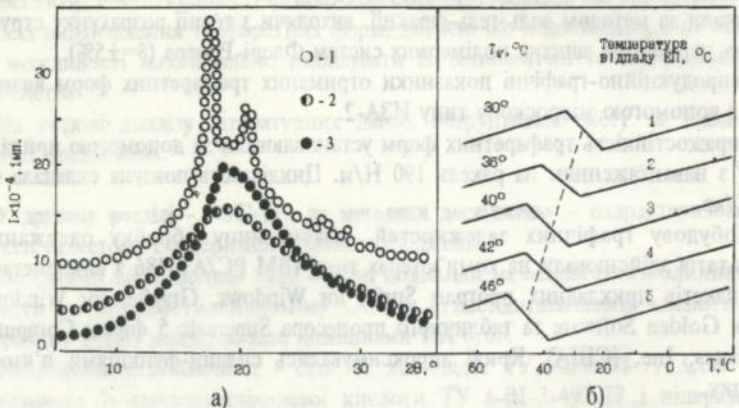


Рис.1. Дифрактограми (а) та схеми термограм (б) полімеру на основі солі ЕП;
 а) Дифрактограми полімеру на основі солі ЕП синтезованого при температурі 200°C (1, 2) і при 275°C (3). Крива 1 - відпалювання при 125°C протягом 3-ох діб. Крива 2 - відпалювання при 260°C протягом 10 хвилин.
 б) Схеми термограм полімеру на основі солі ЕП (синтез при 200°C). Криві 1, 2, 3, 4, 5 - відповідають температурам відпаду 125°C, 160°C, 180°C, 200°C, 260°C відповідно. Штрихова лінія відповідає послідовності температур склування полімеру.

Наведені дані дозволяють зробити два суттєвих, на наш погляд, висновки:

- термообробка ЕП, отриманого в результаті низькотемпературного синтезу, супроводжується перетвореннями молекулярної структури, при якій зменшується гнучкість полімерного ланцюга;
- внаслідок високотемпературного синтезу отримуємо полімер, в якому в максимальному обсязі відбулися перетворення молекулярної структури, що приводить до раптової (при $T=257^{\circ}\text{C}$ - 260°C) термоаморфізації полімеру ЕП, отриманого за схемою низькотемпературного синтезу.

На рис. 26 подані результати калориметричних досліджень сополіамідів на основі солей ЕП та АГ у всьому діапазоні сполук, отримані безпосередньо після поліконденсації. Для ПА 66 отримані нами дані повністю відповідають літературним. Можна відзначити, що відповідні максимуми свідчать про плавлення полігексаметиленадіпамідного компоненту. Для зразків із вмістом ЕП 50% і більше теплових ефектів плавлення не спостерігається.

На основі аналізу термограм відзначається дві характерні особливості. По-перше, пік плавлення суттєво знижується при збільшенні вмісту ЕП і

плавлення повністю припиняється при вмісті в зразку ЕП 50% і більше. По-друге, розташування вершин відповідних піків при збільшенні вмісту ЕП послідовно зсувається в область нижчих температур.

Для бінарної системи (ЕП+АГ), як свідчать дані калориметричних досліджень (рис. 2а), температура склування вихідного полімеру на основі солі АГ рівна 46°C. Додавка 10 відсотків ЕП (система 9АГ:1ЕП) різко знижує температуру склування до 15°C і відповідає приблизно таким же значенням для систем, що містять 20-50% солі ЕП. Подальше збільшення вмісту ЕП приводить до зростання T_g , яка для полімеру на основі солі ЕП складає 46°C і співпадає з T_g зразка ЕП, який повністю аморфізується при відпалі протягом 10 хвилин при 260°C. При вмісті ЕП від 10 до 50% спостерігається сталість температури склування. При цьому відповідна T_g значно нижча, ніж у чистих компонентів.

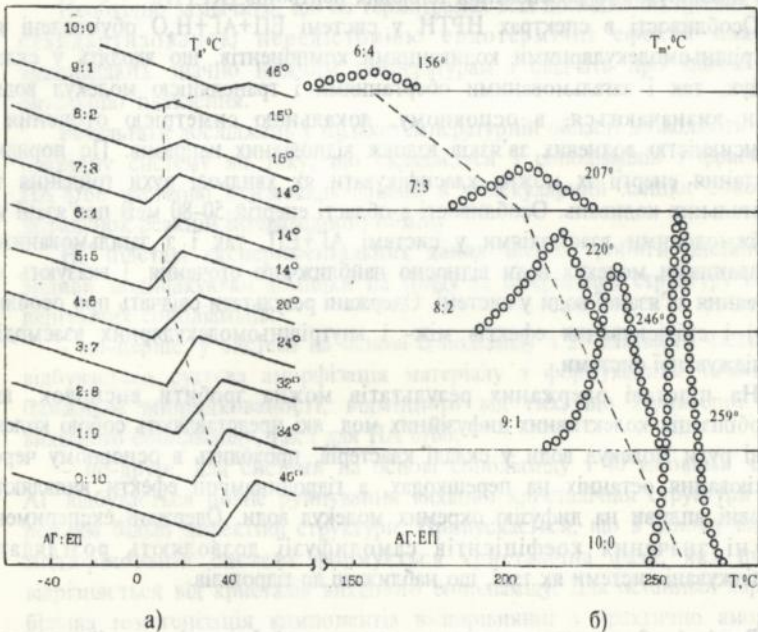


Рис. 2. Схеми термограм в низькотемпературній області (а) та піки плавлення (б) бінарних систем ЕП:АГ.

а) Співвідношення компонентів та температури склування вказані на рисунку. Штрихова лінія з'єднує точки, що відповідають температурам склування.

б) Температури плавлення та співвідношення компонентів вказані на рисунку. Штрихова лінія з'єднує точки, що відповідають температурам плавлення.

Поступове підвищення T_g при вмісті ЕП від 60 до 90% свідчить про те, що перехід ЕП з фазово-дисперсного стану до стану безперервної матриці приводить до поступового збільшення T_g цього полімеру. Це стає можливим тому, що збільшення безперервної частки ЕП в системі приводить до розблокування хімічних перетворень полімеру на основі солі ЕП в умовах дії підвищених температур.

Для визначення молекулярної рухливості вододиспергуючих сополіамідів при наявності у них води були отримані спектри непружного розсіювання теплових нейтронів (НРТН); піки в області енергій < 50 меВ відносяться до коливань насиченого кільця, а піки в межах > 90 меВ пов'язані з коливальними рухами ланцюга С-О-Н. Области енергій 70-80 меВ характеризують міжмодові взаємодії коливань кільця і ланцюга.

Трансляційні ступені свободи системи досліджувалися за допомогою методу квазіпружного розсіювання теплових нейтронів (КРТН).

Особливості в спектрах НРТН у системі ЕП+АГ+Н₂О обумовлені як внутрішньомолекулярними коливаннями компонентів, що входять у склад сполук, так і загальмованими обертаннями і трансляцією молекул води. Вони визначаються, в основному, локальною симетрією оточення і інтенсивністю водневих зв'язків вздовж відповідних напрямів. По порядку зростання енергії їх можна класифікувати як хвильові рухи гойдання та обертальних коливань. Особливості в області енергій 50-80 меВ пов'язані як з міжмодовими взаємодіями у системі АГ+ЕП, так і з загальмованими коливаннями молекул води відносно найближчого оточення, і вказують на існування зв'язаної води у системі. Одержані результати свідчать про особливості і співіснування ефектів між- і внутрішньомолекулярних взаємодій досліджуваної системи.

На підставі одержаних результатів можна зробити висновок, що іммобілізація колективних дифузійних мод, які представляють собою колективні рухи молекул води у складі кластерів, проходить в основному через розсіювання останніх на перешкодах, а гідродинамічні ефекти виявляють основні впливи на дифузію окремих молекул води. Одержані експериментальні значення коефіцієнтів самодифузії дозволяють розглядати досліджувані системи як такі, що наближені до гідрогелів.

Розділ 4. «Формування структури та властивостей фотополімеризаційних систем на основі модифікованих вододиспергуючих сополіамідів».

Вихідними сополіадами для створення модифікованих зразків були обрані системи із співвідношенням ЕП до АГ, що дорівнює 100:20, 100:40, 100:80 вагових частин.

Для сополіамідів, як показують результати експериментальних досліджень, із співвідношенням ЕП:АГ=100:20 модифікованих 90 та 150 ваговими частинами ПА 6/66 спостерігаються ендотермічні ефекти плавлен-

ня, які свідчать про наявність кристалічних утворень в системі; для вихідних МВС із співвідношенням ЕП:АГ=100:80 також характерним є виникнення ендотермічних ефектів плавлення (рис. 36). Добавка лише 10 вагових частин ПА 6/66 приводить до виникнення ефектів плавлення, які відсутні у базового сополіаміду. Ці ефекти відповідають різним інтервалам температур, але в жодному разі не співпадають з максимумами плавлення ПА 6/66 ($T_m = 174^\circ\text{C}$).

Після стандартизації (витримці протягом 3-ох хвилин при 300°C і охолодженні в камері калориметра) передісторії ефекти плавлення для сополіамідів із вмістом 10 та 50 вагових часток ПА 6/66 зникають. Для сополіамідів із більшим вмістом модифікуючої добавки стандартизація передісторії приводить до впорядкування розташування максимумів плавлення з поступовим зміщенням їх вершин від 130°C (75 вагових часток ПА 6/66) до 156°C (150 вагових часток ПА 6/66).

Необхідно зазначити, що на термограмах всіх досліджених зразків МВС із стандартизованою передісторією ендотермічні ефекти плавлення відповідають значно нижчим температурам і свідчать про значно меншу ентальпію плавлення.

Результати досліджень у низькотемпературній області дозволяють вважати потрійну систему як таку, що складається з сополіамідів з фрагментами ПА 6/66 частково взаємоз'єднаними в молекулярний ланцюг сополіамідів за рахунок реакцій ітерамідного обміну.

На підставі експериментальних даних можна зробити висновок про впливи модифікуючої домішки на тонку та гетерогенну структуру вододиспергуючих сополіамідів:

- по-перше, у системі на основі сополіаміду з 20 ваговими частками АГ відбувається суттєва аморфізація матеріалу з формуванням нового типу ближньої впорядкованості, відмінного від тих, що характерні як для вихідного сополіаміду, так і для ПА 6/66;

- по-друге, для системи на основі сополіаміду з 40 ваговими частками АГ відбувається повне руйнування вихідної кристалічної структури з утворенням більш дефектної структури. Припускається, що в даному випадку у модифікованій системі формується кристалічна фаза, яка повністю відрізняється від кристалів вихідного сополіаміду. Для останньої характерна більша гомогенізація компонентів в порівнянні з практично аморфними структурами матеріалів на основі сополіамідів з 20 ваговими частками АГ;

- по-третє, введення ПА 6/66 в сополіамід на основі 80 вагових часток АГ в широкому діапазоні сполук затримує поліморфні перетворення α_1 -фази ПА 66 в α_2 - і β - фази даного полімеру. При цьому, у випадку малих домішок ПА 6/66 утворюється частково кристалічний сополіамід з надзвичайно високим рівнем гетерогенності за рахунок мікрофазового розділення на рівні компонентів різної хімічної природи.

Збільшення кількості модифікуючої добавки приводить до поступового зниження гетерогенності системи з виходом відповідного показника на рівень, характерний для вихідного сополіаміду при 75 вагових частках ПА 6/66 (рис. 3а). Суттєве збільшення гетерогенності більшості сополіамідів в результаті модифікуючого впливу ПА 6/66, судячи з усього, пов'язане з мікрофазовим розподілом на рівні компонентів різної хімічної природи. Ймовірно, що у випадку сополіаміду з 80 ваговими частками АГ, модифікованого 75 ваговими частками ПА 6/66, створюються можливості для гомогенізації системи за рахунок більш повного входження ПА 6/66 і ПА 66 в спільні кристалічні структури. Слід відзначити, що останні з відмічених ефектів структуроутворення є характерними для системи на основі сополіаміду з 80 ваговими частками АГ і мають місце в матеріалі, що характеризується найбільш важливими в практичному відношенні комплекси властивостей.

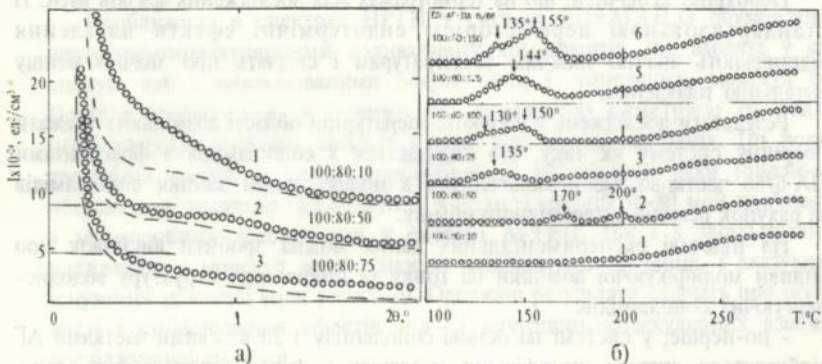


Рис. 3. Малокутові дифрактограми (а) та термограми (б) модифікованих сополіамідів. 1а, 2а, 3а - відповідають співвідношенням ЕП:АГ:ПА 6/66; штрихова лінія - адитивна крива. 1б, 2б, 3б, 4б, 5б, 6б - відповідають співвідношенням ЕП:АГ:ПА 6/66.

Структурні дослідження ФПК до та після УФ-отверднення проводились методами широко- та малокутової рентгенографії.

Дифракційні криві зшиваючого реагенту, отримані при допомозі рентгенографії в широких кутах, мають дифузний характер, типовий для рідких і аморфних матеріалів. Їх вигляд практично однаковий до і після отверднення.

Широкутові дифрактограми досліджуваних ФПК до і після фотоотверднення виявляють характерні кристалічні рефлекси. Це свідчить про те, що у складі композиції, яка містить понад 30% рідкого компонента, модифікований сополіамід перебуває в кристалічному стані, а це можливе тільки у тому разі, коли зшиваючий компонент і фотоініціатор розподіляються в аморфних областях сополіамідної матриці.

Можна відзначити, що із збільшенням кількості модифікуючої добавки в сополіаміді відбувається пониження середнього квадрата флуктуації електронної густини від 150% до 27%. У всіх випадках УФ-отвердіння супроводжується підвищенням інтенсивності ширококутового хвоста малокутових дифрактограм, тобто для отверділих систем характерне зростання відносної частки малих мікрообластей гетерогенності (табл. 1).

Таблиця 1

Параметри гетерогенної структури та температури склування вихідних та фотоотверджених ФПК

Склади приготованих систем	ЕП:АГ	100:80	100:80	100:80
	ПА 6/66	10	50	75
Температура склування, T_g , °C	неексп.	-23	-22	-20
	експ.	33	27	25
Ступінь кристалічності, %	неексп.	12	17	15,3
	експ.	14,6	13,5	14,9
$\Delta\rho^2 \times 10^4$ (моль ел) ² хсм ⁻⁶	неексп.	0,169	0,154	0,127
	експ.	0,224	0,170	0,226
$\Delta\rho^2 \times 10^4$ (моль ел) ² хсм ⁻⁶ для адитивних кривих		0,418	0,26	0,161
Відхилення експериментальних значень, %		30	17	70
Відх. експер. значень від адитивних, %	неексп.	-150	-62	-27
	експ.	-90	-52	11

Таким чином у досліджуваних ФПК можна відзначити наступні особливості тонкої та гетерогенної структури:

- розподіл швидкозшиваючого компонента і фотоініціатора проходить виключно по аморфних мікрообластях полімерної матриці;
- на відміну від вихідного сополіаміду, що кристалізується в α_1 -фазі ПА 66, для відповідних кристалів полімерної матриці композиції характерна наявність поліморфного перетворення α_2 - і β -фаз;
- формування сітчастої структури пентаеритриттриактату, розподіленого в аморфних областях полімерної матриці, приводить до пониження розмірів мікрообластей гетерогенності.

Теплофізичні дослідження, проведені при низьких температурах, дали змогу стверджувати наступне:

- внаслідок фотоотверднення в досліджуваних зразках утворюється сітчаста структура, температура склування таких зразків різко підвищується у

порівнянні з вихідною ФПК і становить 33°C для системи з мінімальним вмістом ПА 6/66. Збільшення вмісту модифікуючої добавки приводить до помітного зниження T_g , яка у випадку системи з максимальним вмістом модифікатора дорівнює 25°C . Це приводить до утворення менш щільної сітки внаслідок вбудовування молекул модифікатора в сітчасту структуру і, як наслідок, до виявлення властивостей набухання.

Проаналізувавши значення щодо виходу гель-фракції, усі досліджувані ФПК умовно можна розділити на дві групи. До першої належать композиції без модифікуючої домішки та з невеликим вмістом ПА 66. До другої - із значним вмістом ПА 66 та модифікатора.

Кращі фізико-механічні властивості мають такі композиції, у яких досягається найвищий вміст гель-фракції (біля 60%) і, крім того, при мінімальному часі експонування. При цьому, для отримання друкарських форм в даних умовах формування модельних шарів слід використовувати експозиції в діапазоні від 0,24 до $0,48 \times 10^4$ Дж/м².

Розділ 5. «Дослідження впливу структури копіювальних шарів на властивості форм трафаретного друку».

Дослідженнями встановлено, що підвищення частки водорозчинного компонента (ЕП) в молекулярному ланцюгу вихідних сополіамідів суттєво збільшує їх водорозчинність. Поряд з цим, значно зменшується міцність відповідних матеріалів та підвищується їх здатність до деформації. Введення модифікуючих домішок ПА 6/66 до певного їх вмісту не приводить до значного зменшення водорозчинності, але в подальшому цей показник починає знижуватися. Необхідно відзначити, що модифікація вихідних систем значно поліпшує не тільки міцність матеріалів, але й їх деформаційні властивості.

До важливих експлуатаційних характеристик копіювальних шарів трафаретних форм належать: фоточутливість, роздільна і видільна здатність, тиражостійкість.

Залежність фоточутливості від складу модифікованого сополіаміду засвідчує, що мінімальною вона є при максимальній кількості ЕП та відсутності модифікатора. Збільшення частки ПА 6/66 у цій системі сприяє підвищенню фоточутливості і становить найвищу при вагових частках модифікуючої домішки. Підвищення вмісту АГ приводить до поступового, але незначного зростання фоточутливості.

При максимальній кількості ПА 66 (80 вагових часток) введення модифікатора дозволяє значно підвищити фоточутливість. Це зростання спостерігається при наявності декількох максимумів і досягає свого найвищого значення при 125 вагових частках ПА 6/66.

Значення роздільної здатності та тиражостійкості в залежності від складу базового сополіаміду подані на рис. 4 та 5.

Для систем із максимальним вмістом АГ та ПА 6/66 характерна мінімальна роздільна здатність (рис. 4). Зменшення частки цих компонентів

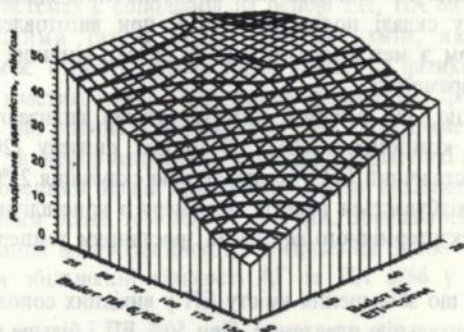


Рис. 4. Залежність роздільної здатності трафаретних форм від складу базового сополіаміду.

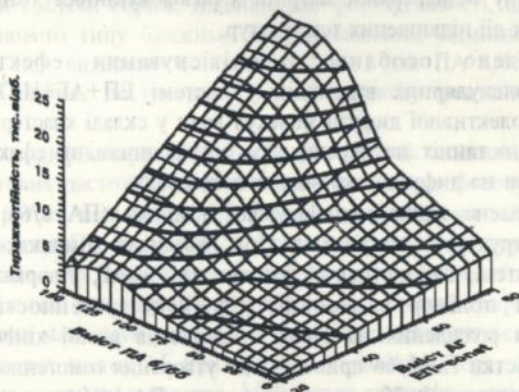


Рис. 5. Залежність тиражостійкості трафаретних форм від складу базового сополіаміду.

сприяє підвищенню цього показника і сягає максимуму при 20 вагових частках АГ та при відсутності модифікатора.

Тиражостійкість (рис. 5) копіювальних шарів є мінімальною при максимальних значеннях ЕП і при відсутності ПА 6/66. Максимальну тиражостійкість вдається досягти системі, що містить 80 вагових часток АГ та 75-150 вагових часток модифікатора.

Співставлення досліджених нами експлуатаційних характеристик дозволяє дійти висновку, що область сполук, яка простягається від 40 до 80 вагових часток АГ і від 50 до 90 вагових часток ПА 6/66, є оптимальною для виготовлення трафаретних друкарських форм.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Обґрунтовано необхідність глибокого вивчення вихідних компонентів та їх взаємодії у складі поліамідної ФПК при виготовленні трафаретних друкарських форм з метою оптимізації їх фізико-хімічних властивостей та технологічних параметрів.

2. Встановлено, що режими синтезу суттєво впливають на структуру водорозчинного компонента (ЕП). В умовах синтезу (200°C в крезолі) утворюється кристалічний ЕП з температурою склування 25°C. При температурі 255°-260°C відбувається перехід мономеру з кристалічного в аморфний стан із появою екзотермічного ефекту та зростанням температури склування до 46°C.

3. Показано, що збільшення вмісту ЕП у вихідних сополіамідах понижують температури та ентальпії плавлення. При 50% ЕП і більше ці ефекти зникають, а температура склування поступово зростає. Підвищення вмісту водорозчинного компонента від 60 до 90% зумовлює перехід ЕП з фазово-дисперсного до стану безперервної матриці з розблокуванням хімічних перетворень внаслідок дії підвищених температур.

4. Виявлено особливості співіснування ефектів між- і внутрішньомолекулярних взаємодій у системі ЕП+АГ+Н₂О. Зменшення коефіцієнта колективної дифузії молекул води у складі кластерів обумовлено розсіюванням останніх на перешкодах, а гідродинамічні ефекти виявляють основні впливи на дифузію окремих молекул води.

5. Встановлено вплив модифікуючої домішки (ПА 6/66) на тонку та гетерогенну структуру сополіамідів. При невеликих домішках модифікатора (до 5%) у системі, що містить 80 вагових часток АГ, утворюється частково кристалічний полімер з високим рівнем гетерогенності за рахунок мікрофазового розділення на рівні компонентів різної хімічної природи. Збільшення частки ПА 6/66 приводить до утворення гомогенної системи, що характерна для зразка із 75 ваговими частками ПА 6/66.

6. Доведено, що зшиваючий компонент (ПЕТА) та фотоініціатор (тригонал) у складі ФПК обумовлюють підвищення рухливості складових системи за рахунок їх пластифікуючої дії, що в свою чергу сприяє кристалізації в полімерній матриці та підвищенню ступеня її кристалічності. Встановлено, що для кристалів полімерної матриці ФПК характерним є поліморфне перетворення α_2 - і β - фази; для вихідних сополіамідів характерною є кристалізація у α_1 - фазі ПА 66. Крім того, в процесі фотоотверднення в аморфній фазі сополіамідної матриці утворюється сітчаста структура і таким чином зменшується гетерогенність системи та відбувається різке зростання температури склування.

7. Результати проведених досліджень вказують на те, що хімічна будова, фазово-структурний стан вихідних компонентів ФПК в процесі УФ-отвер-

днення зазнають значних змін, обумовлюючи зміну їх властивостей в залежності від вмісту компонентів, режимів обробки та інше. При цьому відзначається, що структура базового полімерного компонента ФПК, яким у досліджуваних системах є сополіамід на основі ЕП, ПА 66 та ПА 6/66, при взаємодії з іншими також зазнає значних змін, які обумовлюють взаємозв'язок між структуроутворенням ФПК та фізико-механічними і технологічними властивостями отримуваних трафаретних форм.

8. Показано, що оптимальним складом МВС по параметрах водорозчинності, міцності та деформативності є склад 100ЕП:40АГ:75ПА 6/66, що обумовлено утворенням нової кристалічної фази вихідного сополіаміду, а також формуванням більш гомогенної системи. Збільшення вмісту ЕП приводить до зростання водорозчинності і погіршення фізико-механічних властивостей, а при збільшенні кількості АГ та ПА 6/66 у системі - ефект протилежний.

9. Залежність фоточутливості ФПК від складу модифікованого сополіаміду показує, що мінімальною вона є при відсутності модифікатора та мінімальній кількості ПА 66 (повністю аморфна структура). Збільшення доли ПА 6/66 у цій системі сприяє підвищенню фоточутливості, що є наслідком формування нового типу ближньої впорядкованості, відмінної від тих, що характерні як для вихідного сополіаміду, так і для ПА 6/66. Підвищення вмісту ПА 66 сприяє поступовому, але незначному зростанню фоточутливості.

Введення модифікатора в систему, що містить максимальну кількість ПА 66 (80 вагових часток) дозволяє значно підвищити фоточутливість. При цьому створюються можливості для гомогенізації системи за рахунок більш повного входження ПА 66 і ПА 6/66 в спільні кристалічні структури.

10. Показано, що склад базового полімерного компонента вирішальним чином впливає на репродукційно-графічні показники трафаретних форм. Так, абсолютний максимум роздільної здатності спостерігається у системі, що містить 20 вагових часток АГ при відсутності модифікатора, для якої характерна повністю аморфна структура. Мінімальні значення роздільної здатності характерні для системи з максимальним вмістом АГ та ПА 6/66, що приводить до збільшення мінімальної товщини виділюваного штриха та неякісного проявлення трафаретних форм. Це у свою чергу підтверджують експериментальні дані щодо розчинення сополіамідів у воді.

11. Проаналізовано залежність тиражостійкості від складу модифікованого сополіаміду. Мінімальна тиражостійкість характерна для системи з максимальним вмістом ЕП без домішок модифікатора. Поступове збільшення як АГ, так і ПА 6/66 приводить до зростання цього показника. Найбільша тиражостійкість забезпечується в системах, що містять 80 вагових часток АГ при 75-150 вагових частках ПА 6/66. При цьому, у випадку малих домішок ПА 6/66 формується сополіамід з надзвичайно високим рівнем гетерогенності на рівні компонентів різної хімічної природи. Подальше

збільшення вмісту ПА 6/66 приводить до зниження гетерогенності, яке характерне для системи 100ЕП:80АГ:75ПА 6/66. В залежності від складності та характеру робіт вибирається і склад вододиспергуючого сополіаміду.

Співставлення описаних експлуатаційних характеристик, дозволяє рекомендувати область сполук із вмістом АГ від 40 до 80 та ПА 6/66 від 10 до 90 вагових часток як найбільш універсальні і придатні для виготовлення трафаретних друкарських форм.

Основний зміст дисертації викладено в роботах:

1. Гринькевич В. М. Особливості структури водорозчинних сополіамідів і фотополімеризаційноздатних композицій на їх основі//Поліграфія і видавнича справа. - 1994. - № 29. - С. 58-63.

2. Гринькевич В. М., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кравчук В. А., Мірус О. Л. Структурні особливості поліамідних фотополімеризаційноздатних композицій для копіювальних шарів трафаретного друку//Палітра друку. - 1995. - № 1. - С. 36-38.

3. Shylov V. V., Hryn'kevych V. M., Gomza Yu. P. and Kravchuk V. A. Short - and long range ordering of photopolymeric compositions based on water-soluble copolyamides//Ukrainian Polymer Journal. - 1995. - Vol. 4, № 1-2. - P. 97-104.

4. Шилов В. В., Гринькевич В. М., Гомза Ю. П., Кравчук В. А. Структурні особливості модифікованих водорозчинних сополіамідів//Доповіді Національної академії наук України. - 1995. - № 9. - С. 97-100.

5. Шилов В. В., Гринькевич В. М., Гомза Ю. П., Кравчук В. А. Тонка і гетерогенна структура фотополімеризаційноздатних композицій на основі водорозчинних сополіамідів// Доповіді Національної академії наук України. - 1996. - № 2. - С. 124-128.

6. Гомза Ю. П., Гринькевич В. М., Кравчук В. А., Сокол О. Ф., Шилов В. В. Структура и свойства водорастворимых сополиамидов как основы копировальных материалов//В сб.: Тез. докл. (24-27 окт., 1990 г.). - М.: МПИ, 1990. - Ч. 1. - С. 59-60.

7. Гринькевич В. М., Кравчук В. А., Шилов В. В. Структурні особливості фотополімеризаційноздатних композицій на основі водорозчинних сополіамідів//В зб.: Тези доповідей Першої Української конференції «Структура і фізичні властивості невпорядкованих систем». Львів, 12-16 жовтня 1993. - С. 101.

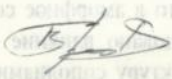
8. Гринькевич В. Дослідження структури модифікованого водорозчинного сополіаміду//Тези звітної науково-технічної конференції... УПІ ім. Ів. Федорова, Львів, 1993. - С. 96.

9. Гринькевич В. М., Кравчук В. А. Поліморфні перетворення у фотополімеризаційноздатних композиціях на основі модифікованих поліамідів//Тези звітної науково-технічної конференції... УАД. Львів, 1995. - С.64.

10. Шилов В. В., Гомза Ю. П., Гринькевич В. М., Кравчук В. А. Структурные особенности фотополимеризирующихся композиций на основе водорастворимых олигоамидов//В сб.: Пятая конференция по химии и физико-химии олигомеров, 4-5 октября 1994 г., Черноголовка. - С. 51.

11. Гринькевич В. М., Кравчук В. А., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Шут М. І., Карплюк А. В. Температурні переходи та гетерогенна структура в модифікованих водорозчинних сополіамідах та фотополімеризаційноздатних ситемах на їх основі//В зб.: Тези доповідей X-ої науково-технічної конф. Укр. НДІ СВД, Київ, 1995. - С. 36.

Здобувач



Гринькевич В.М.

Гринькевич В. М. Структурообразование и свойства фотополимеризирующихся систем на основе вододиспергируемых сополиамидов для форм трафаретной печати.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.05.01. - машины, агрегаты и процессы полиграфического производства, Украинская академия печати, Львов, 1996 г.

Защищается 11 научных работ, в которых изложены результаты физико-химических исследований вододиспергируемых сополиамидов и фотополимеризационных систем на их основе в процессе создания копировальных слоев для трафаретной печати. Установлено, что режимы синтеза существенно влияют на структуру водорастворимого компонента и приводят к переходу этого мономера из кристаллического в аморфное состояние с проявлением экзотермического эффекта. Исследовано влияние модифицирующей добавки на тонкую и гетерогенную структуру сополиамидов, которая в конечном итоге определяет свойства копировальных слоев на их основе. Исследование фотополимеризационных систем показало влияние фотоотверждения на структуру и свойства образуемого композита, а также характер распределения компонентов в нем. Полученные результаты способствуют оптимизации уже разработанных фотополимеризационных композиций, а также созданию новых копировальных слоев для трафаретной печати.

Basil Hryn'kevych. Structure formation and properties of photopolymerizing systems based on water-dispergated copolyamides for silcography plates.

Manuscript. Dissertation submitted of requirement for a scientific degree of Philosophy Doctor (Technical) in the field of 05.05.01. - «Machines, assembles and processes of the graphic arts industry». Ukrainian graphic arts academy, Ukraine, L'viv, 1996.

11 scientific papers are comprising the systematic physico-chemical research the water-dispergated copolyamides and the photopolymerizing systems on the base of such copolyamides in a process of forming the copying layers for silcography. Is determined that the syntesis regimes strongly influenced the structure of water-soluble component and lead to transition of monomer from crystalline to amorphous state with exhibition of exothermic effect. Is investigated the influence of modifier addition upon thin- and geterogeneous copolyamides structure. The last finally determines the properties of copying layers based on such copolyamides. Photopolymerizing systems investigation demonstrates the influence of photocuring upon structure and properties of forming composite and upon the components distribution character in such composite. The obtained results enables the optimization of photopolymerizing compositions and the elaborating of new copying layers for silcography.

Ключові слова: вододиспергуючі сополіаміди, фотополімеризаційно-здатні композиції, модифікуюча домішка, структура, трафаретні форми.

Для нотаток

Підприємство за адресою: м. Київ, вул. Майданська, 10
Одеський регіональний центр з надання адміністративних послуг
Розроблено за згодою керівника Одеського регіонального центру з надання адміністративних послуг

44389

443895

Безплатно

AV 34.195