

УДК 655.227+543.51

## МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ ШАРІВ ФОРМ ТРАФАРЕТНОГО ДРУКУ

В. З. Маїк, М. С. Харів

*Українська академія друкарства  
вул. Під Голоском, 19, Львів, 79020, Україна*

*Наведено результати мас-спектрометричних досліджень термічних властивостей полімерних матеріалів на основі олігоуретанакрилатів для виготовлення форм трафаретного друку лазерним гравіюванням.*

**Ключові слова:** *фотополімеризаційноздатні матеріали, трафаретна форма, мас-спектрометричні дослідження, термічні властивості, рельєфно-крапкові зображення.*

**Постановка проблеми.** Проблеми слабозрячих і незрячих людей завжди, на жаль, були й будуть актуальними. Незважаючи на те, що сьогодні незрячі люди мають набагато більше можливостей і перспектив, ніж колись, труднощів і досі залишається дуже багато. Знайомство і користування книгами у звичному для нас сприйнятті для таких людей недоступне. Головний засіб ознайомлення з літературою — тактильні видання і навчально-методичні засоби, видані шрифтом Брайля, яких у нашій державі катастрофічно бракує [1, 2, 3].

Серед наявних різновидів друку потрібної товщини фарбового шару у відтворенні шрифту Брайля можна досягнути лише трафаретним способом друку. Перевагами трафаретного способу також є здатність друкувати на великій гамі матеріалів різної конфігурації і можливість забезпечити значну стійкість рельєфних елементів до механічного впливу під час транспортування або читання. Однак суттєвою хобою є значна вартість матеріалів для виготовлення трафаретної друкарської форми. Саме тому актуальним сьогодні є створення нових композиційних матеріалів для виготовлення трафаретних форм лазерним гравіюванням, що забезпечить: високі репродукційно-графічні характеристики друкарських форм (високий ступінь відтворення елементів зображення з максимальною точністю); можливість створення «товстих» трафаретів для забезпечення великої товщини фарбового шару на відбитках; скорочення тривалості технологічного процесу завдяки використанню копіювальних шарів, на які безпосередньо наноситься зображення за допомогою лазера, без додаткових операцій; зменшення витрат на виготовлення друкарських форм завдяки використанню дешевих та доступних матеріалів; екологічну безпеку процесів виготовлення друкарських форм, використовуючи нетоксичні, екологічно чисті матеріали.

Об'єктом дослідження є нова композиція на основі олігоуретанакрилату на аліфатичному діізоціанату для виготовлення трафаретних форм способом лазерного гравіювання, щоб визначити їх придатність для виготовлення трафаретних друкарських форм.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Фотополімеризаційноздатні композиційні матеріали (ФПМ) значно пришвидшили розвиток поліграфії, докорінно змінили технологію формних і друкарських процесів, поліпшили техніко-економічні, соціальні й екологічні показники поліграфічних виробництв. П'ятдесяті роки минулого століття можна вважати першим історичним етапом створення ФПМ для потреб поліграфії [2].

Прогресивними на межі 60–70-х років вважалися розробки непрямого способу виготовлення трафаретних друкарських форм із поліпшеними градаційно-графічними характеристиками. У лабораторії трафаретного друку розробляли і фотополімеризаційні копіювальні шари, й оригінальні технології для створення «товстих» друкованих елементів на трафаретній друкарській формі (дисертаційна робота Сергія Васильовича Дронова, науковий керівник: Віталій Матюшов). Ці роботи стали вкрай важливими для розробки технології виготовлення друкованої продукції рельєфно-крапковим шрифтом Брайля для незрячих або слабозрячих людей.

Упродовж 1993–1995 рр. в УкрНДІСВД група вітчизняних фахівців і науковців у галузі поліграфії досить успішно працювала над розробкою технологічного процесу друкування продукції для незрячих шрифтом Брайля, а також над розробкою спеціальних набухаючих фарб і трафаретних форм. Особливу увагу науковці приділяли розробкам і дослідом із збільшення об'єму (висоти), фарбових шарів нанесених трафаретним друком. Для цього на стадії регулювання враховували фотополімеризаційні процеси.

**Мета статті** — дослідити термічні властивості фотополімерних матеріалів лазерного гравіювання для нанесення рельєфно-крапкових зображень, щоб визначити придатність для виготовлення трафаретних друкарських форм.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Методом піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) можна оцінити структурні особливості молекулярної будови складних органічних об'єктів за складом продуктів їх термодеструкції [4, 5]. Крім того, за допомогою ПМС можна визначити термічні властивості полімерів та їх композицій, швидкість термодеструкції тощо.

Мас-спектрометричні дослідження виконували на приладі МХ-1321, що забезпечує визначення складу компонентів газових сумішей у діапазоні молекулярних мас 1–4000. Вивчення складу летких продуктів термодеструкції виконували з залученням піролізної комірки [6], підключеної до аналізатора мас-спектрометра, з програмованою зміною температури. Зразки нагрівали за фіксованої швидкості у 6 град/хв. Для зменшення інерційності досліджуваних систем піроліз проводили у тонкостінних ампулах за постійного відкачування летких продуктів. Наважка зразків становила 0,5 мг.

Обробку мас-спектрів летких продуктів термодеструкції об'єктів дослідження проводили за допомогою комп'ютерної програми, яка дає змогу реєструвати

інтенсивність кожного газоподібного продукту по інтегральній площі під відповідним піком. Було вивчено температурну залежність зміни інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції досліджуваних об'єктів (загальний іонний струм (ЗІС) (J)). Інтенсивність (I) виділення окремих летких продуктів (іонних фрагментів (ІФ)) відображали в умовних одиницях. Одержані мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з мас-спектрами каталогів [7, 8].

Склад об'єктів дослідження наведено в табл. 1.

Таблиця 1

### Склад композицій, досліджуваних методом ПМС

Номер зразка	Найменування компонентів
1 (1-а)	- смола 27 (аліфатичний олігоуретанакрилат + аліфатичний олігоетеранакрилат); - триетиленглікольдиметакрилат (ТГМ-3); - фотоініціатор Ingacur 651; - прискорювач фотополімеризації амінного типу; - бензофенон ((C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CO, мол. м. 182,22; т. кип. 305-309 °C);
2 (3-а)	- склад 1-а; - аеросил (SiO <sub>2</sub> )
3 (6-с)	- склад 1-а; - силан (3-метакрилоксипропілтриметоксисилан)
4 (8-ас)	- склад 1-а; - аеросил; - силан

Температурну залежність загального йонного струму виділення летких продуктів термодеструкції досліджуваних об'єктів (термограми піролізу) наведено на рис. 1.

Як видно з рис. 1, для всіх досліджуваних композицій характерні два інтервали термодеструкції. Для вихідної композиції 1-а (рис. 1, крива 1) швидке зростання загального йонного струму виділення летких продуктів починається від 75 °C і за 130 °C фіксується максимальне значення показника J = 316 ум. од. при кількості йонних фрагментів у мас-спектрі 53 од. (табл. 1). Далі швидкість термодеструкції уповільнюється і за 50°C (до 180 °C) кількість летких продуктів майже не змінюється (51 од.), а їх загальний йонний струм зменшується на ≈ 8 %. Від 180 °C до 275 °C показник ЗІС зменшується майже на 50 % (J = 150 ум. од. за T = 275 °C). Далі відбувається другий етап термодеструкції: зростання кількості летких до 54 од. і підвищення їх загального йонного струму до 166 ум. од. за T = 300 °C. За цієї температури на термограмі вихідної композиції 1-а (рис. 1, крива 1) спостерігається перегин, йонний струм і кількість ІФ зменшується в 2,2 раза за T = 400 °C (табл. 1).

Введення у вихідну композицію 1-а аеросилу в кількості 2 мас % (зразок 2, композиція 3-а) призводить до погіршення її термічних властивостей. Як видно з рис. 1, термограма композиції 3-а (крива 2) зсувається в бік менших температур порівняно

з термограмою зразка 1. Вже за 25 °С у мас-спектрі цієї композиції реєструється 27 летких компонентів із загальним іонним струмом їх виділення — 46 ум. од. (табл. 1). За 130 °С показник  $J$  зразка 2 перевищує цей показник для зразка 1 в 2,5 раза. Інтервал термодеструкції першої стадії для композиції 3-а зужується, і за 180 °С як кількість ІФ, так і показник ЗІС для композиції з аеросилом нижчі, ніж для вихідної без аеросилу. Далі спостерігається повільне зростання згаданих показників. Від  $T = 250$  °С і до 400 °С ділянка термограми зразка 2 лежить вище, ніж термограми зразка 1. Такі результати ПМС можна пояснити тим, що аеросил, вочевидь, виступає в ролі інертного наповнювача, зменшуючи міцність полімерної матриці.

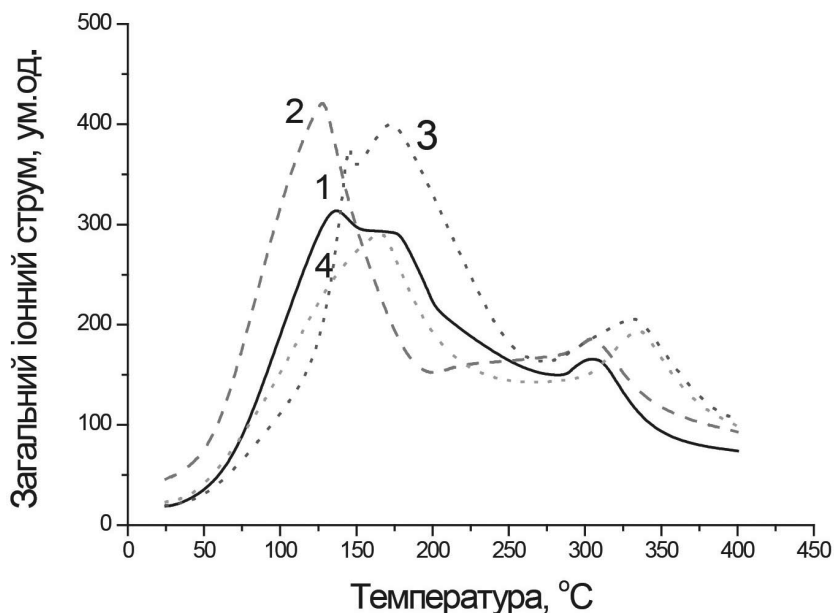


Рис. 1. Температурна залежність загального йонного струму виділення летких продуктів термодеструкції досліджуваних композицій: 1 – 1-а; 2 – 3-а; 3 – 6-с; 4 – 8-ас

Інтервали терморозкладання композиції 6-с, яка містить силан, зсуваються в бік високих температур (на 40–50 °С) порівняно з термограмою вихідної композиції 1-а: максимальне виділення летких продуктів на першій стадії спостерігається за 180 °С, на другій — за 340 °С (рис. 1, крива 3). Це може свідчити про більш високу термостабільність композиції 6-с порівняно з вихідною композицією 1-а. Більш високі показники ЗІС та кількості ІФ для цієї композиції (табл. 1), можливо, пов'язані з деструкцією додаткового компонента — 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану.

Однчасне введення у вихідну композицію як аеросилу, так і силану (композиція 8-ас), підвищує її термічні властивості. Якщо максимум термодеструкції першої стадії композиції 1-а спостерігається за 130 °С, то для композиції 8-ас — за  $T = 170$  °С, причому показники ПМС (ЗІС та кількість ІФ) майже такі, як і за 180 °С

для композиції 1-а (табл. 2), що свідчить про підвищення міцності полімерної матриці композиції 8-ас.

Таблиця 2

**Температура розкладання (Т), загальний іонний струм (J) та кількість іонних фрагментів (n) за піролізу об'єктів дослідження**

Об'єкт дослідження	Т, °С	J, ум. од.	n, од.	Макс.m/z
Зразок 1 (1-а)	25	19	11	105
	130	316	53	200
	180	290	51	200
	300	166	54	182
	400	74	25	151
Зразок 2 (3-а)	25	46	27	182
	130	422	52	200
	180	166	36	200
	230	162	43	200
	300	182	47	200
	400	93	27	200
Зразок 3 (6-с)	25	20	12	113
	130	173	45	200
	146	376	56	200
	180	392	57	200
	300	183	50	182
	400	107	35	151
Зразок 4 (8-ас)	25	23	15	113
	130	242	50	200
	170	288	49	200
	300	146	40	200
	340	192	47	151
	400	99	29	151

**Висновки.** Результати дослідження термічних властивостей полімерів методом піролітичної мас-спектрометрії показують, що завдяки введенню до складу фотополімеризаційноздатної композиції одночасно аеросилу та силану, можна підвищити її термостійкість.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Бервин Л. Текстура слов / Л. Бервин, О. Шикалова // PrintWeek. — 2007. — № 9 (62). — С. 44–47.
2. Вакуліч Д. А. Допоможіть відкрити світ людям з обмеженням зору / Д. А. Вакуліч, В. З. Маїк // Print Plus. — 2007. — № 4. — С. 62–65.

3. Маїк В. З. Аналіз навчально-методичних технологій, засобів та пристроїв для інклюзивної освіти / В. З. Маїк, Т. Г. Дудок, Ю. В. Опотяк, М. А. Тимошик // Квалілогія книги. — 2011. — № 1 (19). — С. 118–147.
4. Хмельницький Р. А., Лукашенко И. М., Бродський Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. — М. : Химия, 1980. — 280 с.
5. Мадорський С. Термическое разложение органических полимеров. — Пер. с англ. — М. : Мир, 1967. — 328 с.
6. Бродский Е. С., Использование пиролитической мас-спектрокопии для исседования сложных объектов объектов // Журн. Физической химии — 1975. — Т. 49, вып. 39. — С. 792.
7. Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии / Пер. с англ. — М. : Мир. — 1964. — 701 с.
8. Каталог сокращенных масс-спектров. — Новосибирск : Наука. — 1981. — 187 с.

### MASS SPECTROMETRIC RESEARCH OF THERMAL PROPERTIES OF POLYMER LAYERS OF SCREEN PRINTING PLATES

V. Z. Mayik, M. S. Khariv

*Ukrainian Academy of Printing,  
19, Pid Holoskom St., Lviv, 79020, Ukraine*

*The papers presents the results of mass spectrometric studies of thermal properties of polymer materials based on oligo-urethane-acrylates for manufacturing screen printing plates by laser engraving.*

**Keywords:** *photo-polymerizable materials, screen printing plate, mass spectrometric studies, thermal properties, relief-dot images.*

*Стаття надійшла до редакції 21.07.2016.*