

УДК 655.224.2

Л.Я. Майк

Українська академія друкарства

**ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ ЛАЗЕРНОМУ
ГРАВІЮВАННІ ПОЛІМЕРНИХ ШАРІВ ФОРМ ГЛИБОКОГО
ДРУКУ**

В статті наведено результати термічних досліджень полімерних шарів на основі ролівсанів для виготовлення форм глибокого друку лазерним гравіюванням

The article contains the results of the thermal research of polymer layers on the basis of rolivsans to manufacture gravure printing plates by lazer engraving

Розроблені нові композиції для виготовлення форм глибокого друку лазерним гравіюванням для маркування продукції (ампули, кабельна продукція та ін.) було досліджено щодо чутливості до лазерного випромінювання з довжиною хвилі 1,06 мкм для отримання високих репродукційно-графічних і друкарсько-технічних показників форм глибокого друку. Для дослідження термічних процесів, які проходять під дією високої температури при виготовленні полімерних форм лазерним гравіюванням, використовували дериватографію, результати якої представлені на рис. 1 і рис. 2. Дослідження матеріалів А і Б проводили в однакових умовах.

При наповненні полімерів твердими наповнювачами в результаті стеричних обмежень, обумовлених твердою поверхнею, а також при взаємодії полімера з цією поверхнею суттєво зменшується молекулярна рухомість макромолекул у граничному шарі. Це призводить до зміни його структури й властивостей, що проявляється у підвищенні жорсткості, температури склування, теплостійкості. За хімічною будовою сажа займає проміжне становище між кристалічним графітом і аморфним вуглецем. Її частинки містять також одиничні шари так званого неорганізованого вуглецю, краєві атоми з неповною валентною насиченістю, поліспряжені системи з вільними (неспареними) електронами (стабільні радикали) [1, 2].

Відхилення кривої диференційно-термічного аналізу (ДТА) вверх означає, що в полімерних матеріалах А і Б проходять екзотермічні реакції (рис. 1 і рис. 2). Екзотермічні ефекти є наслідком хімічної взаємодії кисню з полімером і його фрагментами, які утворюються при деструкції. Така взаємодія відповідає початку термоокислювальної деструкції полімерів.

За кривою термогравіметричного аналізу (ТГ) і диференціальної термогравіметрії (ДТГ) визначаємо темостабільність полімерного матеріалу. Темостабільність визначається температурою початку деструкції матеріалу, при якій починається втрата маси і крива ТГ відхиляється від вихідного нульового значення, що для матеріалу А становить $T_n \approx 360^\circ\text{C}$. Втрата 5, 10, 20

і 50% маси відбувається при температурі $T_{5\%} \sim 400^\circ\text{C}$, $T_{10\%} \sim 440^\circ\text{C}$, $T_{20\%} \sim 450^\circ\text{C}$, $T_{50\%} \sim 550^\circ\text{C}$. Кінцева температура деструкції, при якій проходить повний розклад речовини, для матеріалу А становить $T_k \sim 830^\circ\text{C}$ (табл. 1).

Для матеріалу Б температура термостабільності $T_n \sim 380^\circ\text{C}$, втрата 5, 10, 20 і 50% маси відбувається при температурі $T_{5\%} \sim 420^\circ\text{C}$, $T_{10\%} \sim 455^\circ\text{C}$, $T_{20\%} \sim 480^\circ\text{C}$, $T_{50\%} \sim 580^\circ\text{C}$. Кінцева температура деструкції, при якій проходить повний розклад речовини, для матеріалу Б становить $T_k \sim 850^\circ\text{C}$ (табл. 1).

Затверджені взірці ненаповненого ролівсану МВ-1 мають такі типові термічні характеристики відповідно до кривої ТГ на повітрі: $T_{0\%} = \sim 340^\circ\text{C}$; $T_{5\%} = 370\text{-}390^\circ\text{C}$; $T_{10\%} = 400\text{-}420^\circ\text{C}$; $T_{20\%} = 420\text{-}430^\circ\text{C}$; $T_{50\%} = 510^\circ\text{C}$ [3-11].

По кривій ДТГ визначаємо температурний діапазон, у якому з найбільшою швидкістю відбувається процес деструкції. Для матеріалу А – це температурний діапазон від 410°C до 500°C з максимумом при 455°C . Для матеріалу Б – від 405°C до 510°C з максимумом при 480°C (рис. 1 і рис. 2).

При порівнянні кривих (ТГ і ДТА) спостерігаються три основні області розкладу (термоокислювальної деструкції) сажонаповнених зразків: I – область порівняно повільного низькотемпературного розкладу (0 – $\sim 10\%$ втрати маси, $T_{5\%}$, $T_{10\%}$), II – область дуже швидкого розкладу (10 – $\sim 30\%$ втрати маси, $T_{20\%}$) в середньому температурному інтервалі (~ 470 – 500°C), і III – область глибокого розкладу (30 – $>90\%$ втрати маси, $T_{50\%}$) у високотемпературному інтервалі (< 500 – 850°C). Ці ж області спостерігаються (хоча вони слабо розрізняються) для ненаповнених взірців затвердженого ролівсану МВ-1. Видно, що наповнення сажом спричинює суттєве підвищення термоокислювальної стабільності зразків, особливо проявляються для крайньої області високотемпературного розкладу (III).

Механізм термоокислювальної деструкції ролівсанів – це в основному вільно-радикальний процес, який включає деполімеризацію ланцюгів, що складаються з метакрилатних і стирольних послідовностей, розщеплення поперечних мостиків по метакрилатних, а потім і дифенілоксидних групах (їх деструкція призводить до утворення фенолу). Відбувається також розклад ланцюгів метакрилового ангідриду й метакрилової кислоти, які спричиняють появу в продуктах розкладу CO , CO_2 і H_2O . На стадії низькотемпературного розкладу ролівсанів (I область розкладу) утворюється значна кількість низькомолекулярних (в тому числі олігомерних) рідких і твердих продуктів, які містять фрагменти хімічної структури полімерної сітки затверджених ролівсанів. На глибоких стадіях високотемпературного розкладу додатково розщеплюються, деполімеризуються і випаровуються й ці фрагменти, утворюючи леткі мономери й інші низькомолекулярні речовини та вказані газоподібні продукти.

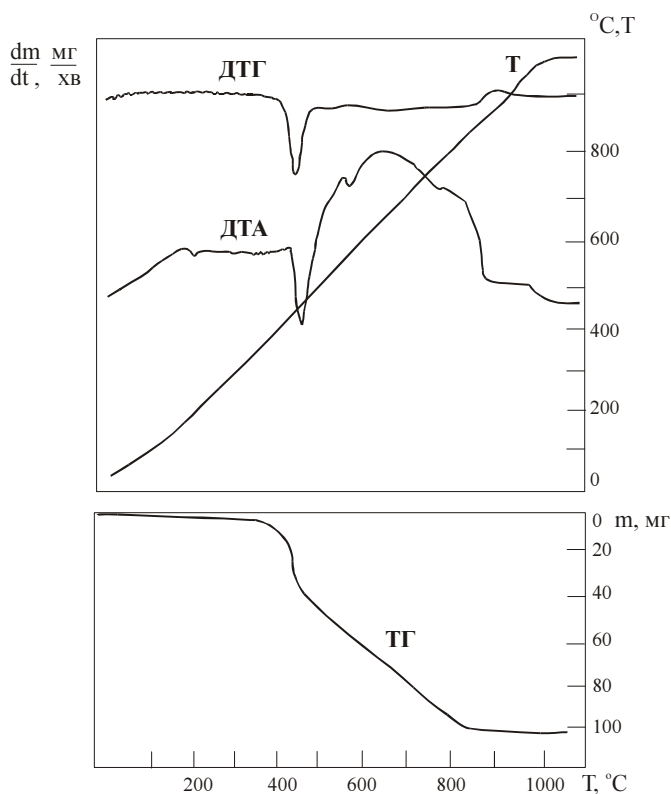


Рис. 1. Девиватограма полімерного матеріалу А: ТГ – термогравіметрична крива; ДТГ – крива диференційного термогравіметричного аналізу; ДТА – крива диференційно-термічного аналізу; Т – крива зміни температури.

Підвищення термоокислювальної стабільності саженаповнених ролівсанів спричинене впливом на властивості полімерних матеріалів твердих тонкодисперсних наповнювачів взагалі й сажі зокрема. Підвищення термостійкості зумовлено як збільшенням жорсткості композиційного матеріалу, так й інгібуванням частинками сажі вільнорадикальних процесів термоокислювальної деструкції затверджених ролівсанів. Новизна полягає і в тому, що частинки сажі найбільш ефективно інгібують (сповільнюють) процес розкладу затвердженого ролівсану саме на глибокій (більше 30% втрати маси) високотемпературній стадії.

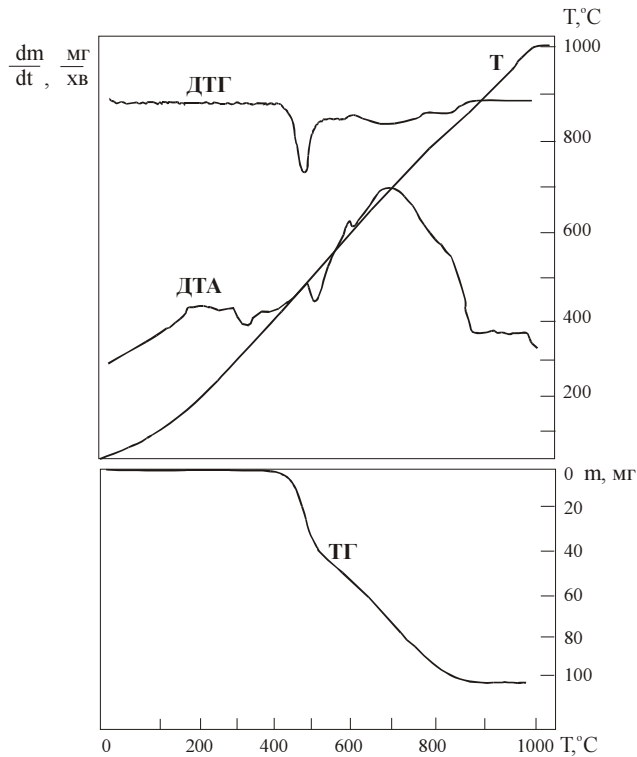


Рис. 2. Дериватограма полімерного матеріалу Б: ТГ – термогравіметрична крива; ДТГ – крива диференційного термогравіметричного аналізу; ДТА – крива диференційно-термічного аналізу; Т – крива зміни температури.

Проведені дослідження показали, що повна деструкція матеріалу з втратою маси для матеріалу А і Б відбувається при температурі $\sim 850^\circ C$, що є значно меншим від температури дії лазерного випромінювання. Це означає, що при виготовленні полімерних форм глибокого друку деструкція і випалювання матеріалів А і Б під дією лазерного випромінювання повинна проходити до кінця, без залишку продуктів деструкції.

З іншого боку, термогравіметричні дослідження показують, що матеріали А і Б є термостабільними при досить високій температурі (табл. 1). З цього можна зробити висновок, що абляція матеріалів буде проходити тільки у місці дії лазерного випромінювання, а на сусідні ділянки вплив температури буде мінімальним.

Термічні характеристики матеріалів

Назва зразка	Склад композиції	T _{0%} , °C	T _{5%} , °C	T _{10%} , °C	T _{20%} , °C	T _{50%} , °C	Пік ДТА, °C	Пік ДТГ, °C
А	90% Рол МВ-1 (М1 - 14%; М2-16%; М3 - 20%; ОL-50%) + +10% сажа	~360	~400	~440	~450	~550	470	455
Б	90% Рол МВ-1 (М1-12%; М2-28%; М3-25%; ОL-35%)+ +10% сажа	~380	~420	~455	~480	~580	505	480

За допомогою термографічних досліджень встановлено, що при нагріванні шарів відбувається термоокислювальна деструкція з виділенням тепла. Термогравіметричними дослідженнями встановлено, що сажа підвищує стійкість ролівсанів до термоокислювальної деструкції, особливо в крайній області високотемпературного розкладу. Більш термостабільним (приблизно на 20-30°C) є полімерний шар Б порівняно з полімерним шаром А. Визначено фізичні й хімічні процеси, які відбуваються у матеріалі А і Б під дією температури до 1000°C. При підвищенні температури до 950°C проходить повна деструкція матеріалів.

1. *Справочник резинщика. Материалы резинового производства / Ред. кол. П.И. Захарченко, Ф.И. Яшунская, В.Ф. Евстратов, П.И. Орловский. – М.: Химия, 1971. – 607 с.*

2. *Печковская П. Л. Сажа как усилитель каучука. – М.: Химия, 1968. – 216 с.*

3. *Зайцев Б. А. Закономерности образования, структура и свойства термостойких сетчатых полиаренов: Дис.д-ра хим. наук: Ленинград: ИВС АН СССР, 1983.- 446 с.*

4. *Зайцев Б. А. Синтез, структура и свойства термостойких и прочных сетчатых полимеров-матриц (связующих, компаундов) для полимерных композиционных материалов. – Л.: Наука, 1988. – 280 с.*

5. *Зайцев Б. А., Киселева Р. Ф. О механизме образования олигомеров на основе двухатомных вторичных жирноароматических спиртов // Высокомолекулярные соединения. – 1981. – Т. 23А. - №8. – С. 1783-1790.*

6. *Зайцев Б. А., Федорова А. В., Киселева Р. Ф., Храмова Г. И. Кинетика гомополимеризации двухвторичного ароматического гликоля в присутствии кислого катализатора // Высокомолекулярные соединения. – 1983. – Т. 25А. - №5. – С. 1076-1081.*

7. *Зайцев Б. А., Храмова Г. И. Полимеризационно-полициклоконденсационный метод получения сетчатых полимеров и армированных пластиков // Пластические массы. – 1983. - №2. – С.59.*

8. *Зайцев Б. А., Храмова Г. И., Цыганкова Т. С., Данциг Л. Л. Ролівсаны – термостойкие связующие для армированных пластиков // Тезисы докладов I-ой Всесоюзной конференции по композиционным материалам и их применению в народном хозяйстве. – Том I. – Ташкент. – 1980. – С.138-139.*

9. *Зайцев Б. А., Храмова Г. И., Цыганкова Т. С., Любимова Г. В. Новое направление получения терморективных тепло- и термостойких полимеров // Химия и физика высокомолекулярных соединений. – Л. – 1979. – С.33-34.*

10. Зайцев Б. А., Храмова Г. И., Цыганкова Т. С., Киселева Р. Ф., Лойус Л. А., Бессонова М. И., Лебедева М. Ф., Захаров С. К. Роливсаны – новые связующие для теплостойких и прочных армированных пластиков // *Механика композитных материалов.* – 1982. - №5. – С.775-778.

11. Зайцев Б. А., Цыганкова Т. С., Гаркави С. Л., Гусарова И. О., Храмова Г. И. Структура и свойства роливсанов, отвержденных термическими и каталитическими методами // *Механика композитных материалов.* – 1988. - №4. – С.579-584.