

УДК 661.14: 661.17

ПЛАСТИФІКАЦІЯ ДІЄН-СТИРЕНОВИХ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЙНОЗДАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

В. В. Шибанов

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

Подано результати дослідження впливу пластифікаторів різної природи на фізико-механічні та оптичні властивості плівок, виготовлених з термоеластопластів, а саме: дивініл-стиренових (ДСТ) та ізопрен-стиренових (ІСТ). Досліджено індивідуальні дієн-стиренові блок-кополімери та їх суміші з різними компонентами (мономерами, фотоініціаторами, барвниками, інгібіторами), які входять до складу фотополімеризаційноздатних матеріалів (ФПМ). Виявлено, що всі досліджені пластифікатори пом'якшують як дієнстиренові термоеластопласти, так і фотополімеризаційноздатні композиції на їх основі. Серед досліджених пластифікаторів найбільш ефективним виявився диноніловий естер фталевої кислоти, який добре суміщається з полімерною матрицею, про що свідчить невелика оптична щільність плівок цих матеріалів. Другу групу досліджених пластифікаторів становили реакційноздатні в процесах фотополімеризації мономери і олігомери. За величинами пружно-еластичної та пластичної деформації встановлено спадний ряд пластичної дії пластифікаторів-мономерів: ДМЕГ > ТГМ-3 >> АК = МГФ-9 > МДФ-2. Мономери МEG та ОКМ-2 виявили антипластифікуючий ефект, що видно із зменшення величини пластичної деформації та збільшення оптичної щільності. Аналогічна поведінка спостерігалася і у випадку ізопренстиренових термоеластопластів (ТЕП) та композицій.

Ключові слова: пластифікація, дієн-стиренові блок-кополімери, пружно-еластична і пластична деформація, олігоестер(мет)акрилати, фотополімеризація.

Постановка проблеми. ФПМ уже понад півстоліття є дуже важливим складником поліграфічних матеріалів, зокрема формних матеріалів високого, флексографічного, трафаретного, офсетного видів друку. Всесвітньо відомими фірмами-виробниками флексографічних матеріалів є: Du Pont de Nemours, Німеччина (брендова назва матеріалів — Cyrel); Flint Group Flexographic Products, Німеччина (брендова назва матеріалів — Nyloflex); Asahi Photoproducts, Бельгія (брендова назва матеріалів — Asahi); Mac Dermid Printing Solution, США (брендові назви матеріалів — Atlas, Epic, FlexCor) [1]. Відомі також інші виробники ФПМ, які мають менші обсяги їх виробництва. Кількісний і якісний склад композицій (ФПК), з яких виготовляють ФПМ, відрізняється залежно від сфери їх практичного використання та вимог до характеристик формних матеріалів, а також технологічних особливостей їх переробки. Водночас більшість ФПК містить полімер,

який виконує роль полімерної матриці, мономери та олігомери, які вступають у реакцію фотополімеризації, а також фотоініціатори радикальної або іонної полімеризації [2]. Важливою характеристикою ФПМ є їхні фізико-механічні, зокрема пластоеластичні, властивості, які визначаються природою та кількісним складом пластифікаторів і умовами процесу фотополімеризації. Роль полімерної матриці флексографічних фотополімерних форм (ФПФ), які вимивають органічними розчинниками, виконують так звані термоеластоласти, тобто полімери, які одержують кополімеризацією жорстких полістиренових та еластичних дієнових блоків. Вирішуючи питання регулювання їх фізико-механічних властивостей, треба брати до уваги гетерофазний характер їхньої будови, тобто можливість пластифікації кожного типу полімерного блоку окремо або обох блоків одночасно. Можна сказати, що розв'язання, навіть на емпіричному рівні, питання ефективної пластифікації ТЕП, які входять до складу ФПМ, є неодмінною задачею синтезу ФПМ. Це важливо ще й тому, що дієн-стиренові ТЕП виконують функції полімерної матриці ФПК в усіх основних зазначених брендових типах ФПМ.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Синтез, методики та аналіз дослідження ФПМ описано в ряді підручників і монографій [2, 3], а також в багатьох патентах США, Японії, Німеччини, Франції та Росії. Можна стверджувати, що до незамінних компонентів ФПК належать також пластифікатори, котрі виконують функцію регуляторів фізико-механічних властивостей ФПМ. Питання пластифікації ТЕП досить повно висвітлено у працях [4, 5]. Визначено хімічну будову та концентраційні межі пластифікаторів кожного з блоків ТЕП, а також блок-кополімера загалом. Встановлено [6, с. 74–79], що ефективні пластифікатори дієнових блоків мають параметри розчинності в межах $16,8\text{--}18,2$ (МДж/м³)^{0,5}, а полістиренових — на $1,0$ (МДж/м³)^{0,5} більше. Таким вимогам можуть відповідати різні типи пластифікаторів, тому вибір потрібного буде залежати також від його відповідності іншим вимогам, наприклад, сумісності з компонентами ФПК, УФ-спектральних властивостей тощо.

Мета статті — визначення ефективності пластифікаторів різної природи в ФПК на основі дієн-стиренових термоеластоластів.

Виклад основного матеріалу дослідження. У статті подано результати досліджень дивініл-стиренових (ДСТ-30) та ізопрен-стиренових (ІСТ-20) блок-кополімерів. Вміст стиренових блоків становив відповідно 30 і 20 мас.ч. При цьому молекулярна маса дивінілових блоків становила $70 \cdot 10^3$, ізопренових — $80 \div 85 \cdot 10^3$, а полістиренових блоків в обох випадках — $10 \cdot 10^3$. Пластифікатори і мономери чи олігомери додатково не чистили. Пластичні характеристики визначали на пластометрі за методикою [7], а пружно-еластичні та пластичні деформації — за методикою [8] на приладі ИЗВ-1. Оптичну щільність плівок визначали в прохідному білому світлі денситометром марки ДП-1М. Плівки з ТЕП відливали з їхніх 20%-х розчинів у трихлоретилені. Товщина сухих плівок становила приблизно 0,7 мм, а кількість пластифікаторів — 1; 3; 5 та 10% маси ТЕП.

Результати визначення пластоеластичних властивостей ТЕП ДСТ-30 та ФПМ на його основі подано в табл. 1 і на рис.1.

Таблиця 1

Пластоеластичні та оптичні властивості ДСТ-30 і його пластифікованих сумішей

Матеріали*	Вміст Пл, %	Пластичні характеристики			Твердість Шор А, в. о.	Оптична щільність, в. о.
		М'якість, S	Відновлення, R'	Пластичність, P		
ДСТ-25	0	0,0047	0,50	0,0023	53	0,07
ДСТ-25 Пл.1	1	0,017	1,00	0,017	52	0,26
	5	0,021	1,00	0,020	50	0,27
	10	0,023	1,00	0,021	46	0,34
ДСТ-25 +Пл. 2	1	0,007	0,60	0,005	50	0,08
	5	0,027	0,80	0,021	48	0,08
	10	0,029	0,92	0,031	46	0,08
ДСТ-25 +Пл. 3	1	0,019	0,88	0,015	-	0,18
	5	0,020	0,90	0,019	-	0,23
	10	0,016	0,87	0,014	46	0,24
ДСТ-25 +Пл. 4	1	0,028	1,00	0,029	-	0,07
	5	0,029	0,90	0,030	-	0,08
	10	0,012	0,90	0,060	35	0,08

* Пластифікатори: Пл.-1 — поліетиленглікольсукцинат; Пл.-2 — поліфеніловий етер; Пл.-3 — 1,2,3-трис(β-ціанетокси)пропан; Пл.-4 — диноніловий естер фталевої кислоти

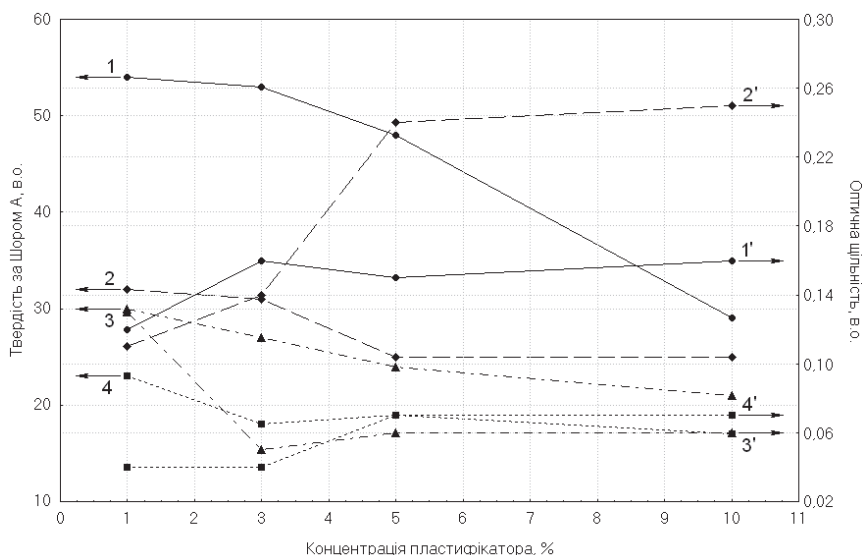


Рис. 1. Залежності твердості за Шор А і наведеної оптичної щільності від концентрації пластифікаторів: 1 і 1' — (Пл.-1); 2 і 2' — (Пл.-2); 3 і 3' — (Пл.-3); 4 і 4' — (Пл.-4)

З наведених в табл. 1 і на рис. 1 результатів вимірювань видно, що всі досліджені пластифікатори пом'якшують як сам полімер ДСТ-30, так і ФПК на його основі. Найбільше пластифікують полімерну матрицю диноніловий естер фталевої кислоти, а також поліфеніловий етер. За наявності цих пластифікаторів оптична щільність плівок незначно зростає зі збільшенням їхнього вмісту, що вказує на невелике зменшення сумісності в системі. Враховуючи те, що помітний пластифікуючий ефект ТЕП виявляють естери двоосновних кислот та поліфеніловий етер, логічно було б оцінити ефективність естерів акрилової і метакрилової кислот в ролі реакційноздатних мономерів і пластифікаторів одночасно. Такі реакційноздатні пластифікатори після фотополімеризації ФПК не мігрують (не «випотівають») з полімерної матриці, зберігаючи її фізико-механічні властивості. Результати спостереження пружно-еластичних та пластичних властивостей ТЕП наведено в табл. 2. Вони дають підставу стверджувати, що за величиною впливу хімічної будови мономерів (олігомерів) на фізико-механічні властивості ФПМ можна виділити три групи мономерів.

Таблиця 2

Вплив деяких мономерів (олігомерів) на пластоеластичні властивості ФПМ на основі ДСТ-30 після їх УФ-опромінення (навантаження становило 981 кПа)

Мономер, (олігомер)	Вміст, %	Деформація, %		Зміна величини деформації при збільшенні вмісту мономера	
		Пластична	Еластична	Пластична	Еластична
1	2	3	4	5	6
ДМЕГ	10	11,5	18,0	велика	велика

Продовження табл. 2

1	2	3	4	5	6
	30	велика	велика		
ТГМ-3	10 30	11,0 велика	14,0 велика	велика	велика
АК	10 30	9,0 20,0	11,5 21,5	22,0	1,87
ДМЕГ : АК 1:1	10 30	7,0 17,5	11,0 21,5	2,5	1,95
МГФ-9	10 30	5,0 20,0	8,0 24,0	4,0	3,0
МДФ-2	10 30	5,0 15,0	10,0 13,5	3,0	1,35
ОКМ-2	10 30	3,5 2,0	6,0 3,5	0,57	0,58
МЕГ	10 30	5,0 5,0	3,0 1,0	1,0	0,33

Перша група — це мономери, які добре суміщаються з полімерною матрицею і є ефективними пластифікаторами. До них належать, наприклад, ДМЕГ; ТГМ-3; АК. Ці мономери зумовлюють великі значення пластичної складової деформації (до 18 і більше %). Друга група мономерів (олігомерів) — наприклад, МГФ-9; МДФ-2, для цих мономерів характерним є середній пластифікуючий вплив і залишкова пластична деформація близько 5%. Мономери третьої групи (наприклад, ОКМ-2; МЕГ) виявляють антипластифікуючий ефект, що свідчить про погану сумісність мономера з полімерною матрицею ФПК. Візуально це виявляється у збільшенні оптичної щільності плівок ФПМ.

Висновки. Ефективними пластифікаторами ФПК на основі дієн-стиренових ТЕП є діноніловий естер фталевої кислоти, а також естери (мет)акрилової кислоти, які мають параметр розчинності в межах 17–18 (МДж/м³)^{0,5}.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Шибанов В. В. Флексграфічні фотополімерні форми / В. В. Шибанов. — Львів : УАД, 2011. — 115 с.
2. Шибанов В. В. Фотополімеризаційноздатні матеріали: підруч. / В. В. Шибанов. — Львів : УАД, 2008. — 216 с.
3. Маслюк А. Ф. Фотосенсибілізована полімеризація / А. Ф. Маслюк, В. В. Шибанов, О. Ю. Колендо, Д. Б. Шахнін. — Львів : УАД, 2009. — 396 с.
4. Кулезнев В. Н. Смеси и сплавы полимеров : конспект лекций / В. Н. Кулезнев. — Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2013. — 216 с.
5. Ношей А. Блок-сополимеры: критический обзор / А. Ношей, Дж. Мак-Грат ; пер. с англ. Никоноровой Н. И. ; под ред. Годовского Ю. К. — М. : Мир, 1980. — 478 с.
6. Термоэластопласты ; под ред. В. В. Моисеева. — М. : Химия, 1985. — 184 с.

7. ГОСТ 415–75. Каучуки и резиновые смеси. Метод определения пластозластических свойств на пластометре. — М. : ИПК Издательство Стандартов, 1985. — 6 с.
8. Анісімова С. В. Лабораторний практикум з поліграфічного матеріалознавства : навч. посіб. / С. В. Анісімова, Л. М. Олексій, З. Г. Токарчик, В. В. Шибанов. — Львів : Афіша, 2001. — 184 с.

REFERENCES

1. Shibanov, V.V. (2011). Fleksografichni fotopolimerni formy. L'viv: Vyd-vo UAD (in Ukrainian).
2. Shibanov, V.V. (2008). Fotopolimerizatsiynozdatni materialy. L'viv: Vyd-vo UAD (in Ukrainian).
3. Maslyuk, A. F., Kolendo V. V., Shibanov, O. Yu., & Shakhnin, D. B. (2009). Fotosensybilizovana polimeryzatsiya. L'viv: Vyd-vo UAD (in Ukrainian).
4. Kuleznyev, V. N. (2013). Smesi i splavy polimerov. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii (in Russian).
5. Noshei, A., McGrat, J. (1980). Blok-sopolimery: kriticheskii obzor. Yu. K. Godovskogo (Eds.). Moskow: Mir (in Russian).
6. Moiseeva, V. V. (Ed.). (1985). Termoelastoplasty. Moskow: Khimiya (in Russian).
7. Kauchuki i rezinovyе smesi. Metod opredeleniya plasto-elasticheskikh svoistv na plastometre. (1985). GOST 415–75 from 1985. Moskow: IPK Izdatel'stvo Standartov (in Russian).
8. Anisimova, S. V., Oleksii, L. M., Tokarchyk Z. H., & Shibanov V. V. (2001). Laboratornyi praktykum z poligrafichnoho materialoznavstva. L'viv: Afisha (in Ukrainian).

PLASTIFICATION OF DIENE-STYRENE PHOTOPOLIMERIZABLE MATERIALS

V. V. Shybanov

*Ukrainian Academy of Printing,
19, Pid Holoskom St., Lviv, 79020, Ukraine
vsh.shibanov@yandex.ua*

The results of study of the effect of plasticizers of different nature on physic-mechanical and optical properties of films made from thermoelastics, namely styrene butadiene and styrene isoprene elastomers have been shown. We have studied individual styrene-diene block copolymers and their mixtures with different components (monomers, photoinitiators, dyes, inhibitors), which are part of photopolimerization materials. It was established that all researched plasticizers soften both styrene-diene thermoelastics and photopolimerization compositions based on them. Among the studied plasticizers dinonyl phthalate was the most effective. It combines well with the polymer matrix, as evidenced by the low optical density of films from these materials. The second group of studied plasticizers were monomers and oligomers reactionable in the photopolymerization processes. By the magnitude of the elastic and plastic de-

formation it was found the following row of decreasing plasticizer-monomers plastic action: Ethylene glycol dimethylacrylate (EGDMA) > triethylene glycol dimethacrylate (TREGDMA) >> acrylic acid (AA) = bis-(triethylene glycol) phthalate dimethacrylate (MTF 9) > bis-(diethylene glycol) phthalate dimethacrylate (MDF 2). Monomers ethylene glycol methylacrylate (EGMA) and oligocarbonate-methacrylate (OCM 2) revealed antiplasticizing effect, that is evident from the decreasing of plastic deformation and increasing of optical density. A similar behavior was observed in the case of styrene iso-prene thermoelastomers and their compositions.

Keywords: *plastification, styrene-diene block copolymers, elastic and plastic deformation, oligoester (meth)acrylate, photopolymerization.*

Стаття надійшла до редакції 18.02.2016.

Received 18.02.2016.