

---

УДК 678/678.074.022.612

Г. Ф. МЕЛЬНИК, О. П. РОМАНЮК, В. В. ШИБАНОВ

**ДОСЛІДЖЕННЯ СУМІСНОСТІ РОЗЧИННИКІВ,  
МОНОМЕРІВ ТА ОЛІГОМЕРІВ  
З ДІЕН-СТИРОЛЬНИМ БЛОК-СОПОЛІМЕРОМ  
У НОВИХ ФОТОПОЛІМЕРИЗУЮЧИХ  
МАТЕРІАЛАХ**

За темпами розвитку флексографський спосіб друку випереджає інші види друку. Висока якість та економічність флексографського способу друку зумовлені використанням фотополімерів та нового обладнання.

Фірми Дю Понт (США) та БАСФ (Німеччина) рекомендують використовувати дієн-стирольні блок-сополімери як полімерну основу флексографських фотополімерних друкарських форм [1].

Використання блок-сополімерів типу дієн-стирол або стиrol-дієн-стирол зумовлено можливістю регулювання фізико-механічних властивостей сополімерів у процесі синтезу. На фізико-хімічні та фізико-механічні властивості плівок, одержаних на

основі цих сополімерів, суттєво впливає природа розчинників композиції, а також пластифікаторів та інших добавок.

Мета даної роботи — визначити ступінь сумісності компонентів у фотополімеризуючій композиції та їх вплив на властивості полімеру.

В дослідженні використовували метод турбідиметричного титрування [3], застосовуючи мономер як осаджувач полімеру в органічному розчиннику (трихлоретилені) до початку виділення першзвичиненої фази полімеру.

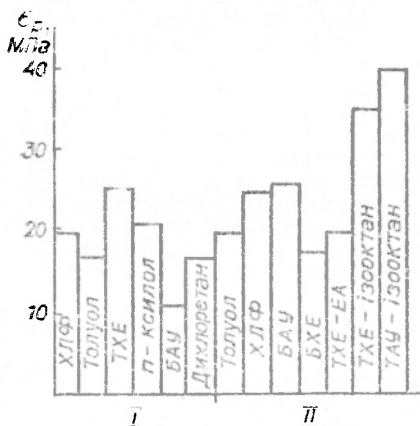


Рис. 1. Залежність міцності плівок DST-30 (I) та DST-20 (II) від природи розчинника.

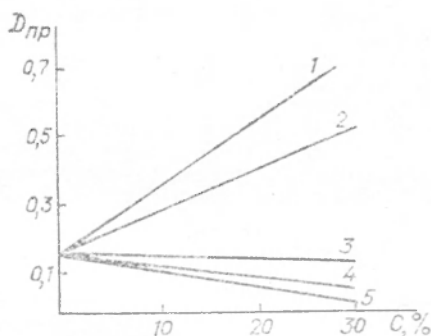


Рис. 2. Залежність приведенної оптичної густини плівок DST-30 від природи і концентрації мономерів: 1 — ТГМ-13; 2 — МЕГ; 3 — МАК; 4 — ДМЕГ; 5 — ТГМ-3.

Оптичну густину визначили на приладі СР-25 М в зоні пропускання нейтрального сірого фільтру.

Плівки одержували поливом 20%-ного розчину фотополімеризуючої композиції на тверду поліровану поверхню.

Приведену оптичну густину плівок розраховували по формулі

$$D_{пр} = \frac{0,7 \sum D_i}{n \sigma_i}$$

де  $D_{пр}$  — приведена оптична густина;  $D_i$  — оптична густина плівок в різних точках, відн. од.;  $\sigma_i$  — товщина плівок, мм,  $n$  — число замірів.

Термомеханічні криві знімали при сталому навантаженні зразків плівок ( $P = 0,2$  МПа) та швидкості розігріву 2 град/хв.

Дослідження фізико-механічних властивостей плівок, визначення показників руйнуючої напруги  $\sigma_p$  та відносного видов-

ження ( $\epsilon_0$ ) при розтягуванні виконували на розривній машині типу РМП-50.

Для дослідження використовували розчинники, що різняться за параметрами розчинності, густиною, летючістю: толуол, бензол, ізооктан, хлороформ (ХЛФ), трихлоретилен (ТХЕ), етилацетат, а також суміші цих розчинників.

Природа розчинників впливає на формування двофазних структур блок-сополімерів [3]. Процес розчинення їх можна

Таблиця 1

Параметри розчинності деяких досліджуваних сполук

Назва сполуки	(кал/см <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	Назва сполуки	(кал/см <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Ізооктан	7.60	Бутадієн-стирольний	
Циклогексан	8.20	Блоксополімер (ДСТ-30)	9.2°
Бутилацетат	8.50	Полістирол	9.1°
n-ксілол	8.80	Поліізопрен	8.15
Толуол	8.90	Полібутадієн	8.30
Етилацетат	9.10	ДМЕГ	8.90
Бензол	9.20	ТГМ-3	10.20
		ТГМ-13	10.80
Трихлоретилен	9.50	МЕГ	11.00

увияти як взаємодію розчинника з гомополімерами, що входять до складу блоксополімеру.

Аналіз даних досліджень фізико-механічних властивостей плівок, відлитих з різних розчинників, підтверджує залежність

Таблиця 2

Ступінь набухання полімерів у різних мономерах

Назва сполуки	Ступінь набухання, в %					
	ДМЕГ	ТГМ-3	ТГМ-13	МЕГ	АК	МАК
Полістирол	розч.	розч.	1.8	2.4	18,2	20,0
Полібутадієн	23,5	12,7	0,9	1,7	30,7	—
Бутадієн-стирольний блок сополімер	30,0	36,6	1,8	2,4	31,70	розч.

міцності та еластичності зразків від природи розчинника та характеру його взаємодії з полімером. З рис. 1 видно, що міцні плівки формуються з таких розчинників, параметр розчинності яких близький до параметрів розчинності як полідієнової, так і полістирольної частини блок-сополімеру.

Плівки, одержані з суміші розчинників (ТХЕ-стилацетат, ТХЕ-ізооктан, ізооктан-етилацетат), більш міцні, ніж одержані з однорідного по природі розчинника.

Слід ураховувати, що на кінцевий вибір розчинника впливає не тільки міцність відлитої плівки, але й швидкість розчинення полімеру в ньому, стабільність та реологічні властивості розчину, летючість та токсичність розчинника.

Результати дослідження ступеня сумісності блок-сополімеру з мономерами відображені на рис. 2, 3, 4.

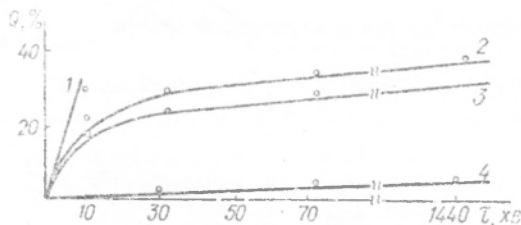


Рис. 3. Кінетика набухання плівок DST-30 в різних мономерах:  
1 — МАК; 2 — ТГМ-3; 3 — ДМЕГ; МEG

За даними титрування розчину DST-30 в трихлоретилені (концентрація 0,05 г/100 см. куб) мономерами мінімальна об'ємна доля осаджувача — монометакрилового ефіру етиленгліколю (MEG), що викликає помутніння розчину полімеру, не перевищує 0,2, в той час як для диметакрилового ефіру етилен- та триетиленгліколю (ДМЕГ та ТГМ-3) вона в три рази вища. Таким чином, досить добре суміщаються з розчином DST-30: ДМЕГ, ТГМ-3, акрилова (АК) та метакрилова (МАК) кислоти, на відміну від МEG, навіть невеликі кількості якого викликають розшарування розчину на дві фази.

Дослідження оптичної густини плівок DST-30, що містять мономери, підтверджує ці залежності. Із збільшенням концентрації сумісних з DST-30 мономерів: ДМЕГ, ТГМ-3, акрилової та метакрилової кислот, оптична густина плівок зменшується (рис. 2). Оптична густина плівок DST-30 з МEG або ТГМ-13 значно вища. При співставленні параметрів розчинності DST-30, полістиролу, полібутадієну та мономерів (табл. 1) видно, що полістирольні блоки сополімеру повинні краще розчинятись в ДМЕГ та ТГМ-3, ніж в МEG та ТГМ-13.

Згідно з даними по кінетиці набухання дієн-стирольного блок-сополімеру в мономерах, найбільший ступінь набухання DST-30 в ДМЕГ та ТГМ-3 (30—36,6%), в той час як в МEG не перевищує 2,4% (табл. 2, рис. 3). Ступінь набухання полімерів виміряли через 24 год.

Дані термомеханічних досліджень (рис. 4) показують, що найбільші зміни спостерігаються при введенні в термоеластовласт мономерів ДМЕГ та ТГМ-3. При цьому зменшення температури склування залежить від кількості мономеру і має лінійний характер, що типово для молекулярної пластифікації.

В порядку зменшення пластифікуючої дії добавки можна розмістити в ряд: ТГМ-13, МEG, АК. Відсутність впливу акрилової кислоти на температуру склування зразка можна пояс-

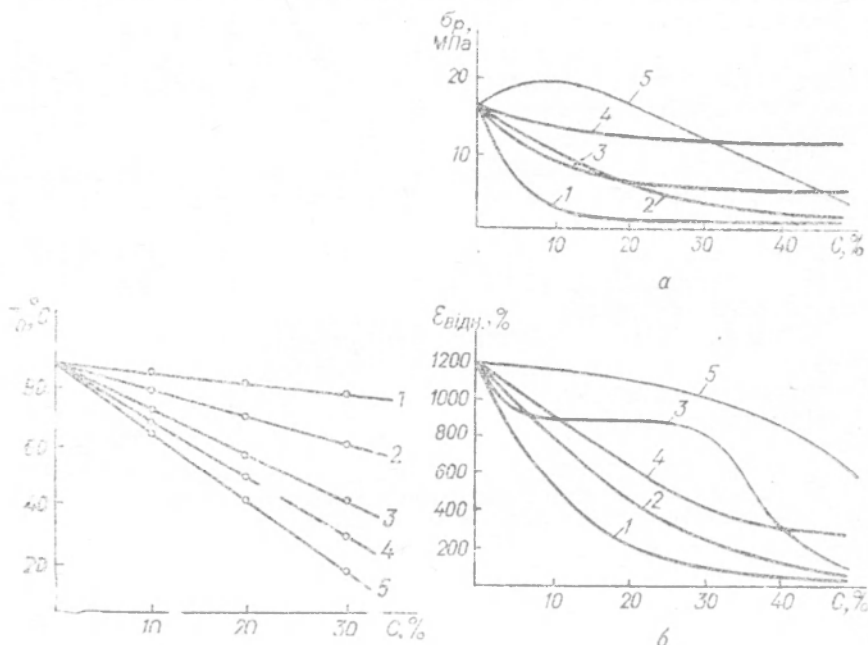


Рис. 4. Залежність температури склування DST-30 від природи і концентрації мономерів:

1 — АК; 2 — МEG; 3 — ТГМ-13; 4 — ДМЕГ; 5 — ТГМ-3.

Рис. 5. Залежність деформаційних властивостей механічної міцності (а) і еластичності (б) плівок DST-30 від природи і концентрації мономерів:

1 — ДМЕГ; 2 — ТГМ-13; 3 — ТГМ-3; 4 — МEG; 5 — АК.

вати швидким випаровуванням мономеру з плівки в процесі підготовки зразків до аналізу. У присутності сумісних добавок матеріал зберігає високоеластичні властивості при більш низьких температурах порівняно з вихідним полімером.

Викликає інтерес дослідження впливу кількості мономеру на фізико-механічні властивості плівки. На рис. 5 показана залежність міцності плівок від природи та концентрації добавки. У цілому введення мономерів та олігомерів знижує міцність та еластичність плівки полімеру, причому у випадку ДМЕГ

та ТГМ-3 це виявляється більш явно, ніж в присутності МEG та інших добавок.

Таким чином, вірно підібрані компоненти у фотополімеризуючій композиції дозволяють змінювати фізико-механічні властивості плівок у потрібному порядку. Сумісні з ДСТ-30 компоненти сприяють одержанню однорідних, прозорих плівок і фотополімерних друкарських форм з високими роздільними та виділяючими властивостями растрів та штрихових друкуючих елементів. Разом з тим введення пластифікуючих добавок у блок-сополімер сприяють руйнуванню двофазної мікроструктури та деякому погіршенню механічної міцності плівок. При підборі компонентного складу полімеризуючої композиції необхідно враховувати всі фактори, які впливають на технологічні властивості світлочутливого матеріалу.

Таким чином, вивчений нами вплив природи розчинників і мономерів на фізико-хімічні та механічні властивості дієп-стирольних блок-сополімерів.

Показано, що найбільш міцні плівки утворюються з розчинників із близькими до полімеру параметрами розчинності (трихлоретилен, хлороформ).

Вивчена кінетика набухання блок-сополімеру в різних мономерах, а також вплив мономерів на оптичні та термомеханічні властивості плівок. Згідно з одержаними результатами ДСТ-30 суміщається з мономерами: ДМЕГ, ТГМ-3, АК, МАК.

1. Заявка ФРГ 2623301; пат. США 4045231. 2. Дринберг С. А., Ицко Э. Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. Л., 1986. 3. Термопласты / Под ред. Моисеевой В. В. М., 1985.

Стаття надійшла до редколегії 15.03.90