

УДК 678.744.4

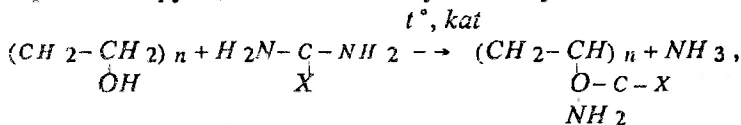
М.О. Васишак, О.П. Козак

МОДИФІКАЦІЯ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ФЛЕКСОГРАФСЬКОГО МАТЕРІАЛУ

Полівініловий спирт (ПВС), який використовується для одержання фотополімеризуючих шарів друкарських форм "Гідрофот", при багатьох корисних властивостях, має деякі особливості, що ускладнюють технологію їх виготовлення. Так, плівки з ПВС відрізняються високою твердістю (через наявність водневих зв'язків між ланцюгами сусідніх макромолекул). В'язкість розчинів ПВС різко збільшується із зростанням концентрації, а при концентрації вище 20-30% настає желатинізація.

Для поліпшення еластичності плівок, розчинності і стабільності розчинів слід зменшити число водневих зв'язків між

макромолекулами, заміщуючи гідроксильні групи в ПВС. Одним із способів такого заміщення є карбамінування ПВС сечовиною або тіосечовиною. Процес модифікації ПВС з одночасним утворенням водорозчинного полімеру, що містить карбаматні або тіокарбаматні групи, можна описати у вигляді реакції



де $X=O; S$.

Синтез карбамінованого ПВС здійснюється у скляному реакторі, обладнаному мішалкою, термометром, холодильником в атмосфері інертного газу, при 145-150°C або при 160-165°C, в залежності від вибору розчинника.

При модифікації ПВС карбамідом в середовищі диметилацетаміду (ДМАА) було вивчено вплив природи вихідного ПВС, співвідношення ПВС: карбамід (КА), часу реакції та температури на ступінь карбамінування ПВС.

Встановлено, що із збільшенням кількості ацетатних груп ступінь карбамінування ПВС понижується (табл. 1). Очевидно, що саме ацетатні групи створюють просторові затруднення. На ступінь карбамінування (СК) впливає також тривалість реакції. Досліджувався ПВС марки 55-12, карбамінований в розчині диметилформаміду (ДФА) при температурі 147°C і при співвідношенні ПВС:КА = 1:1. Встановлено, що із збільшенням часу взаємодії ПВС і КА ступінь карбамінування ПВС підвищується (див. рисунок, лінія 1). Полімери з великими значеннями СК (40-50% моль) можуть бути одержані при взаємодії ПВС і КА протягом 3-4 год.

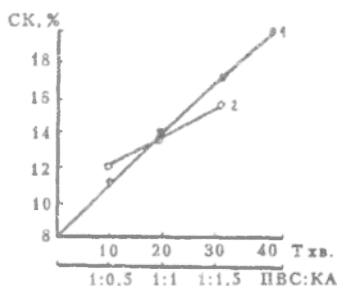


Рис. Вплив часу синтезу та концентрації КА на СК:
1 - залежність СК від часу синтезу;
2 - залежність СК від співвідношення ПВС:КА (ПВС 55/12, $t^{\circ}_{\text{синт}} = 150-160^{\circ}\text{C}$).

Таблиця 1
Залежність азоту в карбамінованому ПВС від кількості ацетатних груп у вихідному полімері

| Полімер (ПВС) | Вміст ацетатних груп, % | Час синтезу, хв. | Температура синтезу, °C | Вміст азоту, % |
|---------------|-------------------------|------------------|-------------------------|----------------|
| 55/12 | 13,5 | 120 | 160 | 6,0 |
| 7/1 | 1-1,5 | 120 | 160 | 7,3 |

Збільшення карбаміду в реакції (надлишок до стехіометричної кількості) також призводить до зростання СК (див. рисунок, лінія 2). Температура синтезу суттєво не впливає на СК при однаковому часі реакції, однак вона повинна перевищувати температуру розкладу карбаміду. При певній кількості каталізатора (ацетату цинку на хлорид цинку) ступінь карбамінування в модифікованому ПВС (при однакових умовах синтезу) не змінювався.

На основі проведення досліджень були встановлені наступні оптимальні умови синтезу КПВС в розчині:

Мольне співвідношення КА:ПВС – 1,1 : 1;

Масове співвідношення ДМФА/ПВС – 5,7;

Каталізатор $ZnCl_2$ – 8% мас. від ПВС;

Час синтезу – 50 хв.;

Температура – 145+150° С.

Ступінь карбамінування в одержаних полімерах змінювався від 6 до 40% моль. При використанні як розчинника ДМАА температура синтезу складає 150-160°С.

Вивчена також можливість модифікації ПВС карбамідом без розчинника. При цьому використовувався ПВС марки ГФ, а як каталізатор – хлорид цинку. Умови синтезу КПВС в розплаві:

Масове співвідношення КА/ПВС – 1:1 до 8:1;

Каталізатор $ZnCl_2$ – від 4,5 до 8,4 від ПВС;

Температура – 150-170°С;

Час синтезу – 25-90 хв.

Було встановлено, що при модифікації ПВС карбамідом без розчинника на властивості одержаного продукту суттєво впливають співвідношення КА/ПВС, тривалість синтезу та інші фактори. Зі збільшенням масового співвідношення КА/ПВС (при $[ZnCl_2] = 7\%$ ПВС, $T_{\text{синт.}} = 0,5$ год.) від 4:1 до 8:1 ступінь карбамінування зростає (з 16,0 до 44,3% моль), а характеристична в'язкість КПВС зменшується (з 0,72 до 0,35 дл/г). Для одержання добре розчинного у воді КПВС тривалість синтезу повинна бути 30-60 хв.

За результатами дослідів (табл. 2) видно, що одержаний КПВС добре розчинний у воді, характеристична в'язкість полімеру змінюється в межах 0,30-0,74 дл/г, а СК – в інтервалі 10,00-17,63%. Крім того з уведенням в реакцію більшої кількості гліцерину характеристична в'язкість реакційної суміші знижується (за рахунок більшої СК полімеру).

Таким чином, оптимальні умови синтезу КПВС в розплаві з гліцирином:

Масове співвідношення КА/ПВС – 1,25:1;

Масове співвідношення гліцерину до ПВС – 0,5+1 - 1+1;

Температура – 135-140°С;

Тривалість синтезу – 1-1,5 год.

Таблиця 2

Вплив умов синтезу КПВС на його властивості
 ($[ZnCl_2] = 5,33\%$ на ПВС, $t_{\text{синт}} = 140^\circ\text{C}$, $T_{\text{синт}} = 1$ год.)

| Порядок завантаження компонентів | Масове співвідношення КА/ПВС | Вміст гліцерину, % на ПВС | Характеристика полімеру | | | |
|----------------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------|----------------|-------|
| | | | розчинність у воді | в'язкість, пл/г | вміст азоту, % | СК, % |
| ПВС з кат + КА + гліцер. | 1:1 | 106,6 | Р. | 0,30 | 4,79 | 17,6 |
| КА розп. + ПВС з кат + гліцер. | 1,25:1 | 53,3 | Р. | 0,74 | 2,90 | 10,0 |

Порядок завантаження: 1) КА з подальшим його розплавленням; 2) ПВС з каталізатором і гліцериним.

При модифікації ПВС суттєво змінюється природа полімеру, що веде до зміни як характеристичної, так і динамічної в'язкості водних розчинів модифікованого ПВС. Дослідженнями реологічних властивостей водних розчинів ПВС і КПВС встановлено, що ефективна в'язкість водних розчинів ПВС (7/1) і КПВС на його основі зростає із збільшенням концентрації розчинів. При цьому при однаковій концентрації, водні розчини ПВС (7/1) мають значно більшу в'язкість, ніж водні розчини КПВС. При зберіганні водні розчини КПВС (7/1) характеризуються підвищеною стабільністю порівняно з водними розчинами ПВС.

Проведені дослідження показують, що при використанні КПВС як полімерної основи фотополімерних флексографських друкарських форм (ФФДФ) можна одержувати вискоеластичні матеріали. Застосування композиції наступного складу: КПВС – 71,06 мас. част.; гліцидилметакрилат – 14,21 мас. част.; монометакриловий ефір етиленгліколю – 7,11 мас. част.; диетиламіноетанол – 7,11 мас. част.; фотоініціатор – 0,43 мас. част.; термоінгібітор – 0,04 мас. част.; поверхнево-активна речовина – 0,04 мас. част. – дозволяє одержати методом поливу еластичну плівку, яка при використанні у ФФДФ дає високі параметри друку.

Характеристика друкарських форм на основі КПВС:

Товщина – 2-2,8 мм ;

Роздільна здатність – 40-50 лін./см;

Видільна здатність – 250 мкм;

Твердість – 35-45 од. Шор А.

Стаття надійшла до редакції 19.02.92.