

А. Ф. ГАЕВСКИЙ, В. М. ШИМАНСКИЙ,  
С. И. ШКОЛЬНИК

## ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ МАТЕРИАЛА СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСОЧНЫХ ВАЛИКОВ К РАЗЛИЧНЫМ ОРГАНИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЯМ

Долговечность синтетических красочных валиков зависит от условий эксплуатации и устойчивости их материала к действию органических веществ. Раскатные, накатные и передаточные валики при постоянном контакте с типографской краской в процессе эксплуатации по-разному подвергаются механическим нагрузкам. В наиболее жестких условиях работают накатные валики, и поэтому они наименее долговечны.

Изучение изменений, происходящих в эластомере под влиянием одновременно действующих химического, механического и термического факторов, является весьма сложной задачей, решение которой возможно лишь при глубоком исследовании каждого из них в отдельности. Особое внимание следует уделить химическому фактору.

Поведение желатино-глицериновой вальцмассы и резин для красочных валиков в органических средах изучено ранее [4]. В настоящем сообщении изложены результаты испытания устойчивости к растворителям материала синтетических красочных валиков [2]. Как известно, для их изготовления используется пластифицированный полиэфир-уретановый эластомер [1], содержащий не более 25% дибутилфталата из расчета на исходный полидиэтиленгликольадипинат.

Нами был исследован материал синтетических красочных валиков, синтезированный с различным избытком смеси диизоцианатов, т. е. с различной степенью сшивки (табл. 1).

Таблица 1

Состав композиций для получения материала синтетических красочных валиков

Наименование компонентов	Количество в молях		
	1-я композиция	2-я композиция	3-я композиция
Полидиэтиленгликольадипинат (МВ 2200)	1,00	1,00	1,00
Смесь диизоцианатов	1,30	1,40	1,50
Смесь этаноламинов	0,16	0,21	0,27
Дибутилфталат	2,00	2,00	2,00

Образцы пластифицированного материала синтетических красочных валков при постоянной температуре  $20^{\circ} \pm 3^{\circ}\text{C}$  выдерживали около 30 суток в *n*-гексане, бензине, керосине, бензоле, толуоле, техническом ксилоле, *m*- и *o*-ксилоле, воде, скипидаре, метаноле, этаноле, алифатической и ароматической фракциях нефти, олифе 44, олифе ГЛФ 2-25, дибутилфталате, диметилфталате. В течение первых десяти дней образцы взвешивали каждые 24 часа, а затем каждые пятые сутки. Степень набухания полимера и экстракции из него пластификатора определяли в процентах, пользуясь следующими формулами:

$$\text{Степень набухания} = \frac{A - B}{B} \cdot 100\%,$$

где *A* — вес набухшего образца в г,  
*B* — вес исходного образца в г.

$$\text{Степень экстракции} = \frac{B - \Gamma}{B} \cdot 100\%,$$

где *B* — вес исходного образца в г,  
*Г* — вес экстрагированного образца в г.

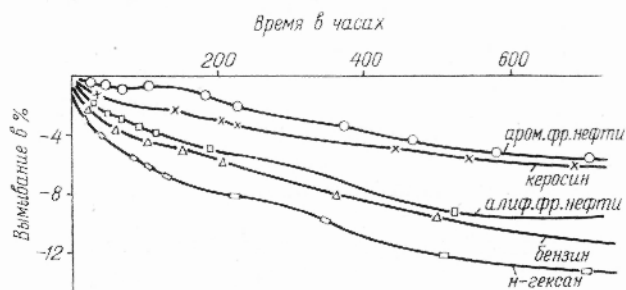


Рис. 1. Кинетика экстракции дибутилфталата из материала синтетических красочных валков различными алифатическими растворителями.

Полученные данные позволили в графической форме количественно отобразить кинетику набухания и экстракции исследуемого материала в различных средах.

Набухание, проявляющееся трехмерной деформацией образца полимера, объясняется выравниванием цепей между узлами, вызванным диффузией жидкости. Наличие в полимере пластификатора не позволяет получить картину истинного набухания, так как этот процесс сопровождается экстракцией упомянутого компонента из образца.

Экстракция пластификатора из материала красочных валков четко выражена при действии алифатических растворителей (рис. 1), а например, в бензоле, толуоле, диметилфталате наблюдается значитель-

Таблица 2

Степень набухания материала синтетических красочных валков			
Время действия агентов в часах	Степень набухания, %		
	в толуоле	в бензоле	в диметилфталате
24	42,6	109,7	54,5
144	40,1	107,8	183,5
360	42,3	113,5	307,0
600	42,8	110,0	—
720	43,0	113,8	—

ное увеличение объема образцов (табл. 2). Образцы, набухшие в упомянутых растворителях, потеряли механическую прочность, что объясняется разрушением узлов межмолекулярной связи [3].

Как видно из кривых рис. 1, глубина экстракции, определяющая экстракционные способности испытуемых алифатических растворителей, увеличивается в следующем порядке:

ароматическая фракция нефти < керосин < алифатическая фракция нефти < бензин < *n*-гексан.

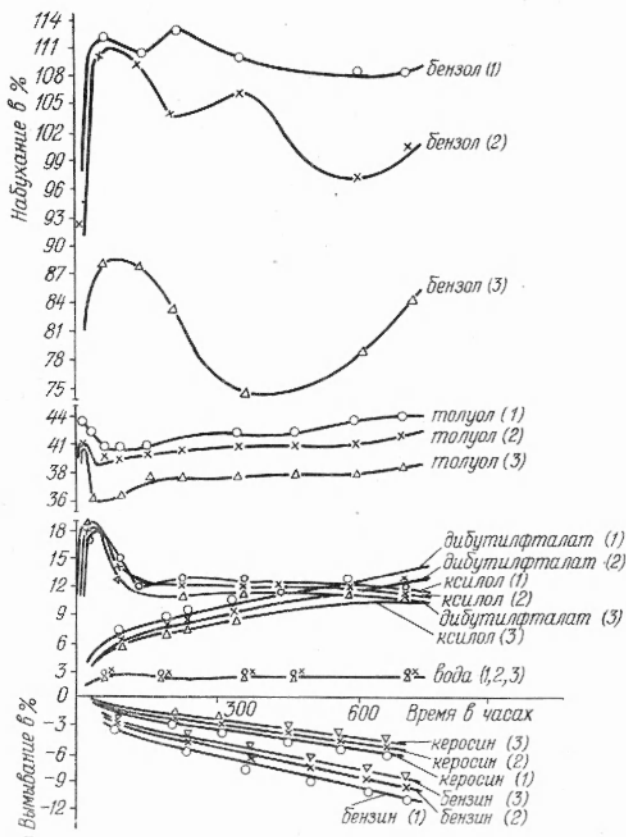


Рис. 2. Кинетика набухания материала синтетических красочных валиков в различных жидкостях.

1 — образцы, полученные при введении избытка динизоцианата 0,3 моля; 2 — образцы, полученные при введении избытка динизоцианата 0,4 моля; 3 — образцы, полученные при введении избытка динизоцианата 0,5 моля.

Это говорит о том, что с уменьшением молекулярного веса компонентов растворителя увеличивается его экстракционная способность.

Кривые, изображенные на рис. 2, представляют количественные характеристики поведения материала синтетических красочных валиков в бензоле, толуоле, техническом ксилоле, дибутилфталате и воде (для сопоставления приведены кривые экстракции эластомера бензином и керосином). Анализируя характер кривых, следует отметить, что в ароматических растворителях максимум набухания наблюдается в течение первых суток, после чего наступает снижение интенсивности

этого явления, а равновесное состояние быстрее всего устанавливается в техническом ксилоле (кривая набухания параллельна оси абсцисс).

Немонотонный характер кривых набухания в ароматических растворителях, как следует предполагать, вызван двумя противоположными явлениями, а именно диффузией растворителя в эластомер и миграцией пластификатора из него в растворитель. Интенсивность набухания заметно падает с увеличением молекулярного веса ароматического растворителя, т. е. от бензола к техническому ксилолу. Дифференциация поглощения растворителей ароматической группы материалом с различной степенью сшивки наиболее ярко выражена у бензола.

С увеличением концентрации поперечных связей в полимере скорость набухания эластомера в дибутилфталате со временем замедляется, а степень набухания уменьшается. В течение 30 суток устанавливается равновесное состояние и степень набухания достигает значения набухания в техническом ксилоле.

Так как дибутилфталат и технический ксилол обладают различной полярностью и отличаются характером и длиной боковых цепей у бензольного ядра, характер набухания не может быть одинаковым. Дибутилфталат, проникнув вглубь полимера, вызывает его набухание и создает достаточно устойчивую двухфазную систему, в то время как при набухании в техническом ксилоле происходит обратное явление — вымывание пластификатора.

Вода, как видно из кривой, в незначительном количестве поглощается материалом в течение первых же суток и равновесное состояние быстро стабилизируется. Степень сшивки полимера не влияет на величину набухания в воде.

В отличие от действия алифатических растворителей, все вышеупомянутые жидкости вызывают набухание материала синтетических красочных валиков, а возникшие двухфазные системы, за исключением полимер-дибутилфталат, весьма неустойчивы.

Таблица 3

Степень набухания материала синтетических красочных валиков

Время действия агентов в часах	Степень набухания, %		
	в техническом ксилоле	в м-ксилоле	в о-ксилоле
24	22,5	17,5	27,3
48	15,0	18,0	25,3
72	13,0	15,0	23,0
100	12,5	13,0	23,0
200	11,8	10,8	22,5
300	11,2	11,3	22,7
400	11,2	11,3	22,8
500	11,2	11,2	22,8
600	11,0	12,0	22,7
700	10,5	11,3	22,5

Ввиду того, что технический ксилол является смесью *o*-, *m*- и *n*-изомеров, представляло интерес проследить кинетику набухания в отдельных компонентах и сравнить ее с действием смеси.

Полученные результаты (табл. 3) показали, что наиболее активным является *o*-изомер, а результаты набухания в *m*-ксилоле перекрываются с результатами действия технического ксилола.

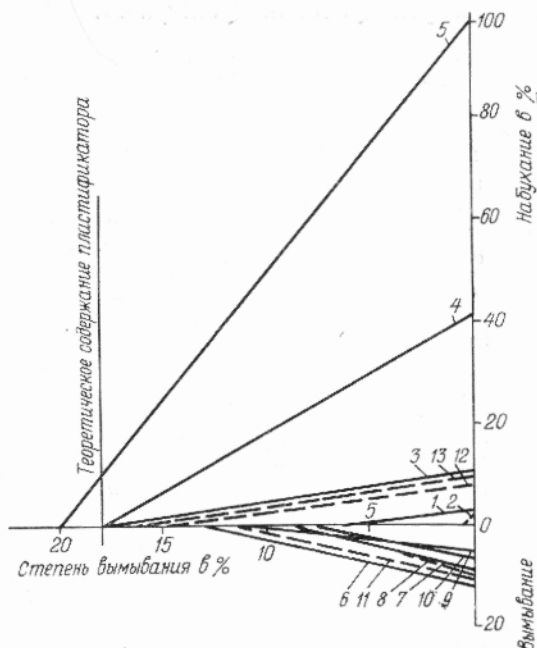


Рис. 3. Глубина экстракции пластификатора из материала синтетических красочных валиков различными органическими жидкостями.

1 — скипидар, 2 — вода, 3 — технический ксилол, 4 — толуол, 5 — бензол, 6 — олифа 44, 7 — олифа ГЛФ 2:25, 8 — алифатическая фракция нефти, 9 — ароматическая фракция нефти, 10 — керосин, 11 — бензин, 12 — этанол, 13 — метанол.

На рис. 3 представлены кривые, характеризующие глубину экстракции дибутилфталата из материала синтетических красочных валиков различными растворителями. Потеря пластификатора определялась уменьшением веса образцов в процессе погашения набухания [5]<sup>1</sup>. Кривые равновесного состояния разделяются на две группы. Группа кривых, лежащая над осью абсцисс, относится к растворителям, вызывающим неустойчивое состояние набухания, характеризующееся тем, что образцы, находясь действительно в набухом состоянии, не содержат в себе пластификатора (исключение составляют скипидар и вода).

Вторая группа кривых характеризует растворители, которые только экстрагируют из материала пластификатор, не вызывая набухания. Это подтверждается тем, что вес образцов при погашении набухания остается равным весу экстрагированных образцов. Кроме этого, растворители второй группы в течение 30 суток полностью не удаляют пластификатор.

<sup>1</sup> После испарения растворителя определялся коэффициент преломления остатка; коэффициент преломления соответствовал дибутилфталату.

Экстракционные способности первой группы растворителей уменьшаются в следующем порядке:

бензол > толуол > технический ксилол > этанол > метанол > скипидар > вода.

Активность веществ второй группы, экстрагирующих пластификатор, нарастает в следующем порядке:

ароматическая фракция нефти < керосин < олифа ГЛФ 2-25 < алифатическая фракция нефти < бензин < олифа 44.

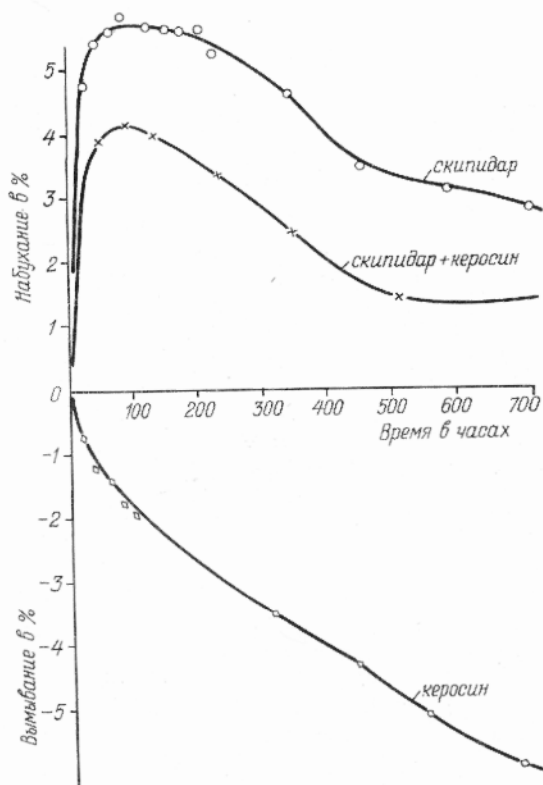


Рис. 4. Кинетика набухания материала синтетических красочных валиков в смеси скипидар—керосин (1:1).

Из сказанного видно, что в результате действия любого из растворителей, в конечном итоге, материал синтетических красочных валиков теряет пластификатор.

Поведение образцов материала синтетических красочных валиков в комбинированных смесях говорит о возможности выбора такого состава композиции, при котором действие на эластомер незначительно.

В смеси скипидар—керосин (рис. 4) набухание материала по своему характеру не отличается от этого же явления в чистом скипидаре. Кривая смещена на постоянную величину в направлении снижения эффекта.

На рис. 5 сопоставлены кривые поведения исследуемого материала в индивидуальных веществах и их смесях. Из них видно, что во всех случаях образцы набухают под действием дибутилфталата.

Характер набухания зависит от распределения, диффузии отдельных компонентов смеси, а также от растворимости в них пластификатора.

Набухание материала синтетических красочных валиков в метаноле и этаноле отличается тем, что максимум набухания достигается в течение первых 24 часов, после чего наступает резкое падение веса образцов. Затем степень набухания эластомера заметно растет.

Исследования устойчивости материала синтетических красочных валиков к растворителям показали, что пластифицированный полиэф-

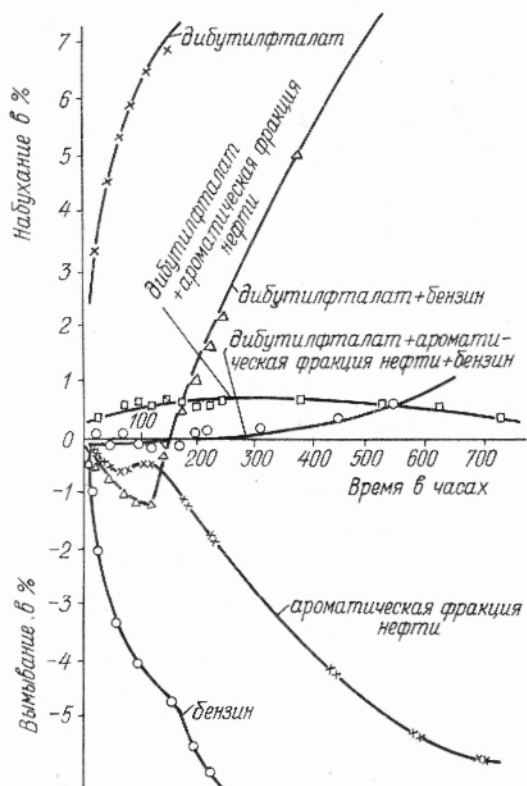


Рис. 5. Кинетика набухания материала синтетических красочных валиков в различных композициях.

уретановый эластомер, находясь постоянно в контакте с органическими веществами, теряет пластификатор.

Поэтому необходимо вести дальнейшие поиски нового материала синтетических красочных валиков с внутренней пластификацией.

Исследование устойчивости материала синтетических красочных валиков к воздействию ароматических и алифатических растворителей, некоторых связующих красок, а также пластификаторов позволяет сделать следующие выводы:

1. Материал синтетических красочных валиков одновременно с набуханием в ароматических растворителях и низкомолекулярных спиртах теряет пластификатор.

2. Алифатические растворители экстрагируют пластификатор из материала синтетических красочных валиков; их активность зависит от содержания в них легколетучих компонентов.

3. Увеличение степени шивки материала синтетических красочных валиков повышает его устойчивость к действию ароматических и алифатических растворителей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Гаевский, С. И. Школьник. Пластифицированные полиуретаны, Сборник трудов УНИИПП, вып. VII, Львов, 1963.
2. Б. Ю. Гординский, В. М. Шиманский, А. Ф. Гаевский, С. И. Школьник. Технология производства полиэфируретановых красочных валиков, Сборник трудов УНИИПП, вып. VII, Львов, 1963.
3. М. П. Зверев, П. И. Зубов. Строение студней, Коллоидный журнал, XIX, 1957, № 2.
4. С. А. Кизбер. Изучение свойств резин для красочных валиков машин высокой печати, Сборник научных трудов ВНИИПП, № 6, 1959.
5. H. Luttrorp. Quellung und Entquellung von Weichgummi, „Kautschuk und Gummi“, 12, Heft 6, WT-147—WT-155, Juni, 1959.

#### SYNTHETIC INK ROLLERS MATERIAL'S RESISTANCE IN ORGANIC SOLVENTS

*A. F. GAYEVSKY, V. M. SHIMANSKY, S. I. SHKOLNIK*

Tight fitting of synthetic material increases its resistance to aromatic and oil solvents.

---