

УДК 541.64.: 66.095.265

В.В. Шибанов

Українська академія друкарства

ФОТОІНІЦІЙОВАНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ МЕТАКРИЛАТІВ У МАТРИЦЯХ ДІЄН-СТИРОЛЬНИХ ТЕРМОЕЛАСТОПЛАСТІВ

Кінетику фотоініційованої радикальної полімеризації моно- та диметакрилатів у полімерній матриці дієн-стирольних блок-кополімерів визначає характер розподілу мономерів у полістирольному та полібутадієновому блоках. Для добре сумісних з полімерною матрицею мономерів характерне гальмування полімеризації внаслідок передавання ланцюга на полімер.

Фотоініційована радикальна полімеризація, сумісність у системі мономер-полімер, метакрилати

Важливим напрямком сучасного полімерного матеріалознавства є вивчення полімер-олігомерних систем, яке на сьогодні вийшло за межі емпіричного пошуку. Започатковані в 60-х роках минулого століття, ці дослідження, що стосуються каучук-олігомерних систем, частково систематизовано в роботах [2, 4], а мікрогетерогенного механізму просторової радикальної полімеризації – у [1]. Великий теоретичний інтерес і перспективу практичного впровадження мають експерименти, які стосуються кінетики та механізмів радикально-ініційованої полімеризації акрилатних олігомерів і мономерів у матрицях гетерофазних блок-кополімерів, наприклад, дієн-стирольних термоеластопластів.

Метою нашої роботи є вивчення впливу характеру суміщення метакрилатних мономерів і дієн-стирольних блок-кополімерів на кінетику їх фотоініційованої радикальної полімеризації.

Кінетику фотоініційованої радикальної полімеризації монометакрилового естеру етиленгліколю (МЕГ) та диметакрилового естеру етиленгліколю (ДМЕГ) у твердих розчинах (плівках) блок-кополімерів досліджували полярографічним та ознометричним методами. Дивініл-стирольний блок-кополімер (ДСТ-30) мав наступні параметри: кількість полібутадієнових (ПБ) та полістирольних (ПС) блоків за масою – відповідно 70 і 30; молекулярна маса ПС приблизно $10 \cdot 10^3$, а ПБ – $50 \cdot 10^3$; характеристична в'язкість – 0,9 дл/г. Ізопрен-стирольний (ІСТ-20) блок-кополімер володів такими параметрами: співвідношення полістирольних і поліізопренових (ПІ) блоків – відповідно 20 : 80; їх молекулярна (середньочисельна) маса для ПС $10 \cdot 10^3$ і $140 \cdot 10^3$ (ПІ). Зразки

блок-кополімерів чистили дворазовим переосадженням, а МЕГ та ДМЕГ – відповідно до методики [6] з наступною вакуумною перегонкою. Фотоініціатор (2,2-диметокси-2-фенілацетофенон) кристалізували з етанолу.

Плівки фотополімеризаційноздатних композицій (ФПК) товщиною 500÷600 мкм виготовляли методом поливу з 30%-них розчинів у хлороформі. Вміст фотоініціатора складав 1 мас. % у розрахунку на суму мономерів. Гель-фракцію опромінених зразків плівок ФПК визначали після їх екстрагування хлороформом в апараті Сокслета упродовж 48 год. Плівки опромінювали УФ-світлом лампи СВД-120А з інтенсивністю 80 Вт/м², через світлофільтр УФС-6 завтовшки 4 мм.

Після опромінення плівок ФПК УФ-світлом відмічали утворення просторовозшищеного полімеру. Вихід гель-фракції і процент перетворення подвійних вуглець-вуглецевих зв'язків залежать від природи блок-кополімеру і мономеру. Так, за рівної концентрації мономеру у ФПК менший рівень виходу гель-фракції спостерігався для МЕГ порівняно з ДМЕГ. Це характерно як у випадку з ДСТ-30, так і ІСТ-20 (рис. 1). Експериментальні результати з визначення концентрації подвійних зв'язків у золь-фракціях добре узгоджуються з даними за гель-фракціями. Так, кількість перетворених подвійних зв'язків у ФПК, що містять ДМЕГ (криві 1' і 3'), на 20% більша, ніж у випадку ФПК з МЕГ (криві 2' і 4'). Слід зауважити, що швидкість і відсоток перетворення подвійних зв'язків у ФПК, які містять ІСТ-20, вищі порівняно з ДСТ-30 (криві 1', 2' і, відповідно, 3' та 4'). Вихід гель-фракції для ФПК з МЕГ більший для плівок, що містять ДСТ-30 (рис. 1). Швидкість і глибина полімеризації для ФПК на основі ІСТ-20 залежить від концентрації мономеру здебільшого для ДМЕГ, ніж для МЕГ (рис. 2). На рис. 3 окреслено залежності приведених швидкостей від глибини полімеризації МЕГ і ДМЕГ у матрицях ІСТ-30 за різних початкових концентрацій мономерів. Глибина полімеризації ДМЕГ, за якої приведена швидкість досягає максимального значення (Γ_{\max}), зміщена в напрямку найбільшої глибини і становить 80–95 %. Швидкість полімеризації МЕГ майже у півтора раза вища, ніж ДМЕГ. Процес аутоприскорення у ФПК з МЕГ починається раніше.

У роботі [5] показано, що ДМЕГ і МЕГ по-різному суміщаються з дієнстирольними термоеластопластами. Вважається, що ДМЕГ акумулюється переважно в ПС доменах, а за високих концентрацій (понад 50 %), виокремлюється у вигляді рідкої фази. Разом з тим, значні кількості ДМЕГ (у 20–25 разів більші, ніж МЕГ) розчиняються і в полібутадієновій фазі термоеластопласта. На відміну від ДМЕГ, мономер МЕГ не суміщається з термоеластопластом і утворює гетерогенну систему. Сумісність МЕГ з полістирольною і полібутадієною фазами блок-кополімеру майже однакова і значно менша, ніж у ДМЕГ [5].

Вищезазначене можна пояснити тим, що ДМЕГ розподілений у полімерній матриці блок-кополімеру, але переважно зосереджений біля ПС-доменів. Мономер МЕГ розподілений у вигляді окремих локальних мікрогетерофазних включень у матриці блок-кополімера. Асоціація МЕГ у мікрогетерофазних

нях більша, ніж ДМЕГ, розподіленого в полімерній матриці, тому швидкість полімеризації МЕГ вища, ніж ДМЕГ, і на цей процес майже не впливає полімерна матриця. Так, максимальний вихід гель-фракції в часі полімеризації МЕГ в ІСТ-20 і ДСТ-30 наближається до 50% за концентрації мономеру 30–50%.

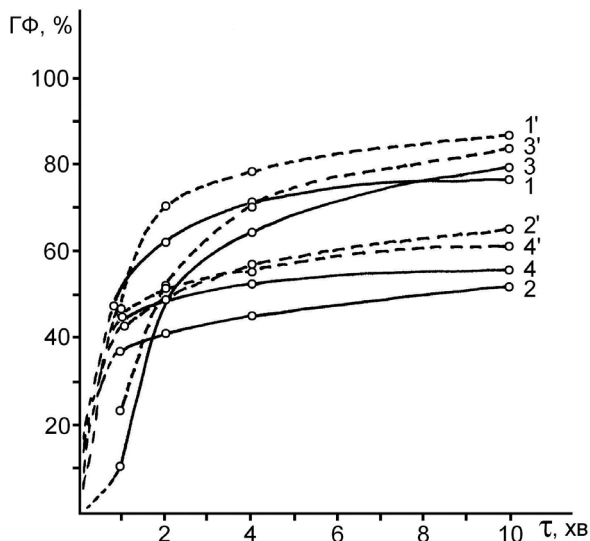


Рис. 1. Кінетика утворення гель-фракції (суцільні криві) та витрати подвійних зв'язків (пунктирні криві) в плівках ІСТ-20 (1, 2, 1', 2') і ДСТ-30 (3, 4, 3', 4') у присутності 50 мас.ч. ДМЕГ (1, 1', 3, 3') і МЕГ (2, 2', 4, 4')

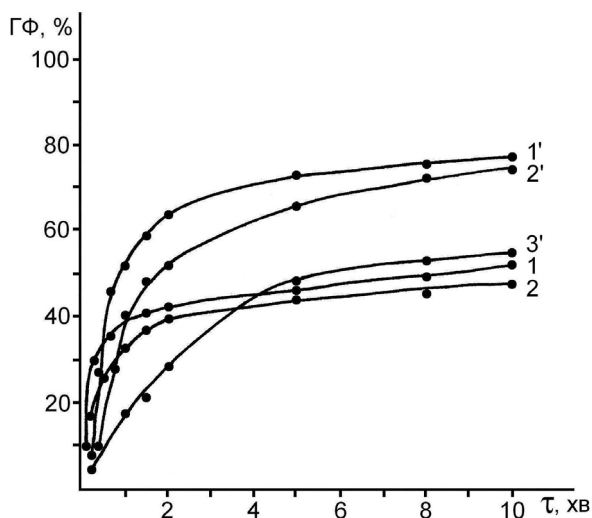


Рис. 2. Вихід гель-фракції від часу опромінення полімер-мономерних композицій на основі ІСТ-20. Криві 1 і 2 для МЕГ – 50 і 30 мас.ч. відповідно; криві 1', 2', 3' – для ДМЕГ 50, 30, 5 мас.ч. відповідно

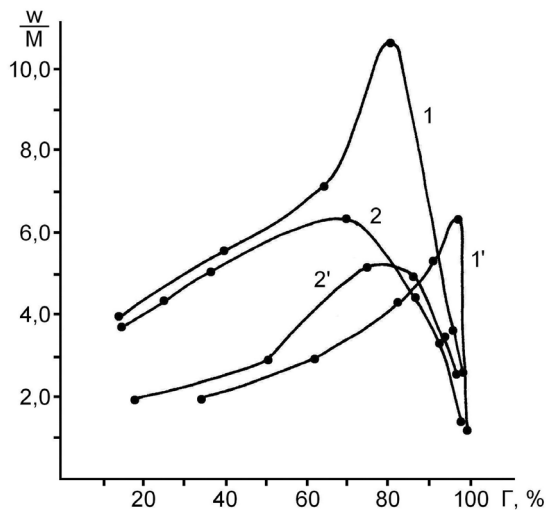


Рис. 3. Приведені швидкості полімеризації МЕГ (1, 2) і ДМЕГ (1', 2') в кількості 50 мас.ч. (1, 1') і 30 мас.ч. (2, 2') у плівках ІСТ-20 залежно від глибини полімеризації

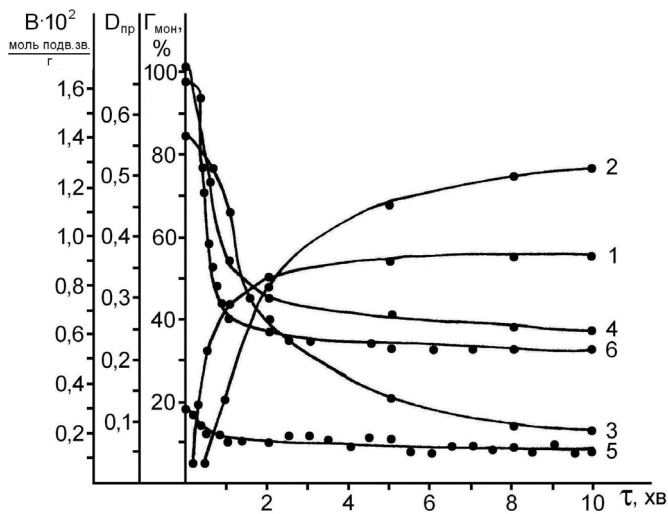


Рис. 4. Залежності швидкостей перетворення мономерів ($\Gamma_{\text{МОН}}$, %, криві 1, 2); витрати подвійних зв'язків ($B \cdot 10^2$, криві 3, 4); зміни приведеної оптичної щільності ($D_{\text{пр}}$, криві 5, 6) плівок на основі ДСТ-30, що містять 50 мас.ч. ДМЕГ (криві 1, 3, 5) або 50 мас.ч. МЕГ (криві 2, 4, 6) від часу опромінення

Полімеризація ДМЕГ, який краще розчиняється в блок-кополімері, гальмується передаванням ланцюга на полімерну матрицю аналогічно до того, як у роботі [3]. При цьому ступінь зшивання полімер-мономерної композиції вищий, що зумовлює і значніший вихід гель-фракції. Варто зауважити, що про-

цес фотоініційованої полімеризації ДМЕГ у полімерній матриці завершується приблизно через 120 с (рис. 4), а зменшення концентрації подвійних зв'язків спостерігається упродовж 600 с. Під час полімеризації МЕГ відзначали кореляцію між часом завершення полімеризації, концентрацією подвійних зв'язків і виходом гель-фракції. Можна припустити, що після 120-секундного УФ-опромінення системи блок-кополімер – ДМЕГ зменшення концентрації подвійних зв'язків і збільшення виходу гель-фракції зумовлене процесом зшивання за участю полібутадієнових блоків матричного полімеру. Під час полімеризації систем, які містять МЕГ, вичерпування подвійних зв'язків відбувається симбатно з витратою мономеру, тому що полімеризація відбувається в мікрогетерогенних об'ємах МЕГ, ймовірно на межі поділу фаз, без участі основної маси полібутадієнової фази. Треба звернути увагу і на факт експоненціального зменшення оптичної щільності плівок на основі ДСТ-3 та ІСТ-20, які містять МЕГ, після опромінення УФ-світлом (рис. 4). Кінетичні криві зменшення оптичної щільності і витрати подвійних зв'язків мають ідентичний характер. Це можна пояснити полімеризацією МЕГ у мікрогетерооб'ємах («зернах») з наступним прищепленням цих зерен до полімерної матриці, тобто маємо своєрідне «вростання» заполімеризованих гетерофазних областей у полімерну матрицю, що супроводжується зменшенням оптичної щільності плівок.

Таким чином, на кінетику процесу полімеризації метакрилатів у матриці дієн-стирольного блок-кополімеру впливає характер розподілу мономеру в полімерній матриці. Полімеризація добре сумісного з полімерною матрицею мономеру гальмується реакціями передачі ланцюга на полімер. Ті мономери, що мають обмежену сумісність з полімерною матрицею, полімеризуються в мікрогетерофазних областях, які на межі розділу фаз прищеплюються до матриці блок-кополімеру.

1. Акриловые олигомеры и материалы на их основе / [Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М.]. – М.: Химия, 1983. – 232 с. 2. Донцов А.А. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий / Донцов А.А., Канаузова А.А., Литвинова Т.В. – М.: Химия, 1986. – 216 с. 3. Карапетян З.А. Полимеризация метилметакрилата в присутствии 2-метилпентена-2 / З.А. Карапетян, Б.Р. Смирнов, Г.В. Королев // Высокомолекулярные соединения. – 1975. – Т. 17А, № 9. – С.1969–1974. 4. Принципы регулирования морфологии смесей полимеров, получаемых «химическим отверждением» реакционноспособных полимер-олигомерных систем / С.М. Межиковский, Е.М. Васильченко, М.Н. Хотимский [и др.] // Композиции полимерных материалов. – 1987. – Вып. 32. – С. 3–10. 5. Совместимость дивинил-стирольного термоэластопласта с акрилатными мономерами / В.В. Шибанов, В.Г. Никольский, Р.Г. Мервинский [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1987. – Т. 22А, №7. – С.1476–1479. 6. Odstranovane nereagovanej kyseliny metakrylovej za suroveho etylenglykolmonometakrylatu / V. Rattay, D. Mravec, J. Repasova [и др.] // Petrochemia. – 1979. – V. 19, № 4. – P. 152–155.

ФОТОІНІЦІЙОВАНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ МЕТАКРИЛАТІВ В МАТРИЦАХ ДІЕН-СТИРОЛЬНИХ ТЕРМОЕЛАСТОПЛАСТІВ

Кінетику фотоініційованої радикальної полімеризації моно- і диметакрилатів в полімерній матриці дієн-стирольних блок-сополімерів визначає ха-

рактер распределения мономеров в полистирольном и полибутадиеновом блоках. Для хорошо совместимых с полимерной матрицей мономеров характерно торможение полимеризации вследствие передачи цепи на полимер.

PHOTOINITIATED POLYMERIZATION OF METHACRYLATES IN MATRICES OF DIENE-STYRENE THERMOPLASTIC ELASTOMERS

The kinetics of the photoinitiated free radical polymerization of mono- and dimethacrylates in a polymer matrix of diene-styrene block-copolymers determines the distribution pattern of the monomers in polystyrene and polybutadiene blocks. In the case of well compatible monomer polymerization inhibition occurs due to chain transfer to the polymer matrix.

Стаття надійшла 10.02.2014

УДК 655.024:655.3.022.14

О. М. Величко, В. М. Скиба

*Національний технічний університет України
„Київський політехнічний інститут”*

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ СТАБІЛІЗАЦІЇ ПАРАМЕТРІВ КОНТАКТУ

Узагальнено головні аспекти технологічних основ стабілізації параметрів контакту. Визначено напрями удосконалення технологічних режимів і технічних характеристик контактувальних пар у плоскому офсетному друці.

Технологічні основи, стабілізація, параметри контакту, напрями удосконалення, плоский офсетний друк

Суспільство постійно потребує удосконалених методів і засобів поширення, зберігання й відтворення інформації. Тож у видавничо-поліграфічній галузі постійно зростають вимоги до якості друкованої продукції. Розв'язання проблеми забезпечення стабільних параметрів процесу друку упродовж усього накладу є особливо актуальним для забезпечення високих репродукційно-графічних показників репродукцій. Хоча на вітчизняному ринку представлено новітнє формне і друкарське обладнання, формні пластини різноманітного спектра застосування та накопичено значний досвід використання українськими підприємствами сучасних витратних матеріалів, однак практично відсутні узагальнення, увиразнення технологічних основ стабілізації параметрів кон-