

СЕКЦІЯ ПОЛІГРАФІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ І МАТЕРІАЛІВ

УДК 733.93

ОСОБЛИВОСТІ МОДИФІКАЦІЙНО-НАПОВНЕНИХ ОЛІГОМЕРНИХ СИСТЕМ

В.Г. Сисюк

Модифікаційне наповнення фотополімеризаційноздатних олігомер-мономерних систем виявляє нові властивості та особливості кінетичного процесу фотополімеризації. Аналіз цих особливостей дозволив запропонувати та розрахувати показники, які дають можливість зіставляти системи з різними наповнювачами й аналізувати їхні характеристики. Наведено інтервали показника зменшення гель-фракції, в яких домінує пошарова фотополімеризація або структурування в об'ємі з визначенням дифузійної і реакційної областей та зміною ступеня термічного напруження матеріалу. Виявлені особливості дозволяють регулювати процес структуроутворення в наповнених системах.

Модификационное наполнение фотополимеризационноспособных олигомер-мономерных систем выявляет новые свойства и особенности кинетического процесса фотополимеризации. Анализ этих особенностей позволил предложить и рассчитать показатели, которые дают возможность сопоставлять системы с разными наполнителями и анализировать их характеристики. Приводятся интервалы показателя уменьшения гель-фракции, в которых доминирует послойная фотополимеризация или структурирование в объеме с определением диффузионной и реакционной областей и с изменением степени термического напряжения материала. Установленные особенности позволяют регулировать процесс структурообразования в наполненных системах.

Модифікаційне наповнення фоточутливих полімеризаційноздатних олігомер-мономерних систем може здійснюватись шляхом:

включення до складу високомолекулярних олігомерів, які утворюють суміш речовин, не здатних до взаєморозчинення, і взаємодіють з основною речовиною по типу утворення взаємопроникнутих полімерних сіток;

включення до складу дрібнодисперсного неорганічного наповнювача;

використання комбінацій високомолекулярних і твердих неорганічних наповнювачів.

Ділатометричні дослідження процесу фотополімеризації наповнених олігомерних систем виявили особливості кінетичного процесу. Вони проявляються в зменшенні швидкості полімеризації та виникненні різниці між початком гелеутворення та гель-ефектом. У деяких випадках спостерігається незначний гель-ефект або взагалі його відсутність. Збільшення такої різниці впливає на ступінь структуроутворення і може призвести до обмеження об'єму полімеру, що утворюється. Тоді відсутня пошарова полімеризація, що відповідає фотохімічним перетворенням олігомер-мономерних систем з досягненням граничного ступеня конверсії, а виникає дифузійна область, в якій проходять гелеутворення з майже постійною швидкістю та взаємодія фаз або полімерних фракцій. Відхилення кінетичних змін від пошарової полімеризації матеріалу зростають при збільшенні концентрації наповнювача, наприклад, мідних частинок. Для матеріалу з 70%-ним вмістом міді встановлено незначний гель-ефект, тобто полімеризація відбувається без досягнення значної глибини зшивання і утворення тримірного полімерного каркаса по типу конденсату полімерних глобул (обрив ланцюгів починається в певній дифузійній області).

Показники фотохімічних і термічних змін наповнених композицій

Но- мер	Наповнені системи (характеристика)	Початок		Показник		
		гелеутво- рення, $t_{\text{інд}}$, °C	гель- ефекту, $t_{\text{еф}}$, °C	зменшення гель- ефекту, $P = \frac{t_{\text{еф}} - t_{\text{інд}}}{t_{\text{еф}}}$	ТН	набухання плівки, %
1	Без наповнювача (олігомер)	45	45	0	0,61	4,8

Но- мер	Наповнені системи (характеристика)	Початок		Показник		
		гелеутво- рення, $t_{\text{інд}}, ^\circ\text{C}$	гель- ефекту, $t_{\text{еф}}, ^\circ\text{C}$	зменшення гель- ефекту, $P = \frac{t_{\text{еф}} - t_{\text{інд}}}{t_{\text{еф}}}$	ТН	набухання плівки, %
2	Наповнювач — склоцемент (70%)	30	30	0	0,83	2,8
3	Наповнювач — каолін (30%)	90	420	0,78	0,16	10,6
4	Суміш олігомерів	60	140	0,57	0,45	3,3
5	Наповнювач — мідь (20%)	90	600	0,85	0,30	4,7
6	Наповнювач — мідь (50%)	110	1120	0,88	0,16	8,6
7	Наповнювач — мідь (70%)	180	2400	0,95	0,08	13,4
8	Наповнювач — мідь (70%) з додаванням ПАР	115	1200	0,89	0,11	7,5

У таблиці наведені кінетичні характеристики різних матеріалів і розрахований показник зменшення гель-ефекту, позначений як P . Цей показник пропонується для відносної оцінки зменшення пошарового процесу полімеризації матеріалу і може характеризувати перехід до полімеризації в об'ємі з виникненням дифузійної області. Якщо пошарова полімеризація характеризується періодичністю та нарощуванням інтенсивності фронту полімеризації на певний проміжок часу, а також появою осередку реакції фотополімеризації в рідкому середовищі, то виникнення дифузійної області обмежує розповсюдження фронту і знижує інтенсивність процесу структуроутворення.

Показник P можна пов'язати із зменшенням гель-ефекту та затуханням фронту фотополімеризації. Утворення дифузійної області можна віднести до процесу взаємодії фаз, переходу значної частини зв'язуючого в адсорбційно-сольватні шари біля твердих частинок наповнювача. Ці результати зіставлені з показниками термічного напруження матеріалу ТН і набухання полімерних плівок.

Аналіз показника зменшення гель-ефекту показує, що для типових рідких композиційних матеріалів такий показник (P) дорівнює 0, а при відсутності гель-ефекту він наближається до 1. Проміжні значення показують зменшення ступеня структуроутворення та зростання дифузійної області взаємодії фаз. Встановлено, що при значеннях $P < 0,8$ домінує пошарова полімеризація системи, при значеннях $P > 0,8$ майже весь полімерний матеріал переходить у міжфазні шари, і в таких випадках відбувається процес об'ємного структуроутворення. Такі зміни відповідають термічній полімеризації, коли змінюється агрегатний стан всього матеріалу. Зміни агрегатного стану полімеризаційної системи залежать від градієнта термічного напруження, яке пов'язане з реологічними змінами. Відносною характеристикою термічного напруження може бути зміна текучості матеріалу в певному температурному інтервалі (20—100°C). Збереження текучості з підвищенням температури характеризує систему з мінімальним термічним напруженням.

Досліджено логарифмічні залежності показника текучості для серії наповнених матеріалів і запропоновано визначення показника ТН (здатність матеріалу до утворення гелеподібної поверхневої плівки при нагріванні) як тангенсу кута нахилу логарифмічної функції розтікання від температури. При більших значеннях ТН утворюється поверхнева гелеподібна плівка, що характеризує матеріал, в якому присутнє поступове переміщення фронту полімеризації. Показник ТН може характеризувати перехід від типового процесу пошарової полімеризації до проходження цього процесу в обмеженій дифузійній області із зміною агрегатного стану в цій області. Це обумовлено селективністю взаємодії полімерних фракцій різного поверхневого натягу з твердою поверхнею наповнювача і приводить до перерозподілу компонентів у граничних шарах і об'ємі полімеру. У таблиці наведені і розраховані показники наповнених систем, що характеризують особливості процесу полімеризації. Ці значення порівнюються з показником набухання полімерних плівок.

Аналіз таблиці показує, що системам з наявністю значного гелі-ефекту (№1,2) відповідає зростання показника ТН, що блокує зміну агрегатного стану системи, тобто перехід до об'ємного структурування з майже постійною швидкістю. При значеннях $P > 0,8$ зменшується термічне напруження матеріалу (№5—8) і фронт полімеризації охоплює певну дифузійну область, в якій відбувається зміна агрегатного стану матеріалу без значного зростання інтенсивності процесів (відсутність ділянки автоприскорення). Такі закономірності визначають матеріали, в яких олігомерне зв'язуюче переходить в адсорбційні шари, значно зменшується вільний об'єм полімеру. Тобто поступове переміщення фронту полімеризації в глибинні шари матеріалу замінюється полімеризацією одночасно певного об'єму. Цей об'єм може бути відносно оцінений проведеними дослідженнями з визначенням показників P та ТН.

Проведені дослідження дозволяють виявити деякі особливості фотополімеризації наповнених систем і рекомендують критерії оцінки таких змін. Отримані результати доповнюються вивченням механізму структуроутворення за допомогою УФ-, ІЧ-спектроскопії та рентгено-структурного аналізу.