

УДК 655.226+733:225.53

МОДИФІКАЦІЯ СТРУКТУРНИХ ПАРАМЕТРІВ СІТЧАСТИХ ПОЛІМЕРІВ ПІД ВПЛИВОМ МАГНІТНОГО ПОЛЯ

З.М. Сельменська, Т.І. Онищенко, В.О. Дудяк

Містяться відомості про методи дослідження і вивчення впливу постійного магнітного поля на структурні параметри тримірної сітки сітчастих полімерів.

Содержатся сведения о методах исследования и изучения влияния постоянного магнитного поля на структурные параметры трехмерной сетки сетчатых полимеров.

У більшості сучасних технологічних процесів поліграфії, зокрема і формних, використовується широкий асортимент полімерних матеріалів. Розробка нових процесів розширює вимоги до застосовуваних матеріалів, задовольнити які з тих чи інших причин не завжди можливо. Тому у багатьох випадках доцільним є надання матеріалам необхідних властивостей шляхом їх модифікації.

Поліпшити ті чи інші властивості полімерних матеріалів можна двома способами. Перший з них полягає у зміні хімічної будови матеріалу, або ж у синтезі нової речовини. Другий спосіб базується на зміні фізичної структури матеріалу шляхом різноманітної обробки вихідних полімерних композицій, у тому числі в силових полях.

Одним з перспективних напрямків застосування силових полів, що дає можливість керувати структурою та властивостями полімерних матеріалів, є використання магнітного опромінення.

Значний вклад у проблему дослідження ефекту впливу магнітного поля на фізико-хімічні процеси внесли своїми фундаментальними роботами О.Л.Бучаченко, Р.З.Сагдеев, К.М.Саліхов, Е.Л.Франкевич. Їх дослідження вважаються одним із найбільш вагомих досягнень фізичної хімії останніх років [5]. Експериментальні роботи з магнітної обробки полімерів проводились також у Санкт-Петербурзькому механічному інституті, Московській хіміко-технологічній академії ім. Д.І.Менделєєва, інституті механіки Латвії та ін. Низку досліджень з вивчення впливу постійного магнітного поля на структурні зміни рідких фотополімеризаційноздатних композицій (РФК) і фотозатвердливих матеріалів (ФЗМ) проведено в Українській академії друкарства [3].

Дана стаття присвячена вивченню впливу постійного магнітного поля (МП) на деякі фізико-механічні та структурні параметри сітчастих полімерів на основі олігоефіракрилатів (на рис. позначені цифрами 1,2) та епоксикакрилатів (позначені цифрою 3).

Структурні параметри тримірних полімерів з РФК, обробленої і необробленої в МП, оцінювали за молекулярною масою відрізків макроланцюга між двома сусідніми вузлами зшивання M_c чи за частотою зшивання ν , що визначаються за рівноважним модулем високоеластичності E , а також за ступенем і густиною зшивання. Згідно з формулою Уолла

$$E = \frac{3RT\rho}{M_c}, \quad (1)$$

де E – рівноважний модуль високоеластичності; R – газова стала ($84,7 \text{ кг} \cdot \text{сил/град} \cdot \text{моль}$); T – температура випробувань, $^{\circ}\text{K}$; ρ – густина полімеру, кг/см^3 ; M_c – середня молекулярна маса відрізка ланцюга між вузлами сітки, г/моль .

Параметри ступеня і густоти зшивання визначали за рівноважним модулем високоеластичності, який є однаковим для розтягу і для стиску. З теорії деформування просторової сітки, утвореної гнучкими макроланцюгами, відомо, що рівноважний модуль E пов'язаний з концентрацією поперечних зв'язків в одиниці об'єму, тобто може служити мірою густоти просторової сітки. Густина зшивання

$$\mu = \frac{\rho}{2M_c}, \tag{2}$$

де, ρ – густина полімеру.

Ступінь зшивання визначали за формулою

$$\gamma = \frac{1}{M_c}. \tag{3}$$

Вимірювання напруження стиску проводили на консистометрі Хешлера за відомою методикою. Для кожного навантаження P_i визначали напруження стиску σ_i ($\text{кг} \cdot \text{с}/\text{см}^2$) та рівноважну високоеластичну деформацію ϵ_i . На основі отриманих даних будували залежність рівноважної високоеластичної деформації від напруження стиску. За кутом α - нахилу прямої $\sigma_i = f(\epsilon_i)$ знаходили рівноважний модуль високоеластичності

$$E = \text{tg} \alpha. \tag{4}$$

Підставивши значення E в (4), визначали молекулярну масу міжвузлового фрагмента сітки M_c , а з (1) і (2) ступінь і густоту зшивання [2].

У той же час загальноприйнятою кількісною характеристикою усередненої структури просторової сітки є її частота, яка виражається числом молів ефективних ланцюгів в одиниці об'єму μ_c або середньою мольною масою ланцюгів між вузлами сітки M_c [1]:

$$\mu_c = \rho / M_c, \tag{5}$$

де ρ – густина полімеру.

Як видно з рис.1–4, параметри, що характеризують структурну будову полімерної сітки ФЗМ, значно (у 1,5–2 рази) зростають після обробки РФК у МП і подальшої її полімеризації, а M_c – міжвузлова молекулярна відстань відповідно зменшується (у 2 рази). Таким чином, використання зазначених параметрів просторової сітки дає можливість користуватися отриманими значеннями M_c для оцінки просторової структури РФК і ФЗМ, а також для побудови кореляційних залежностей різних властивостей від структури, що добре узгоджується з літературними даними [1–4].

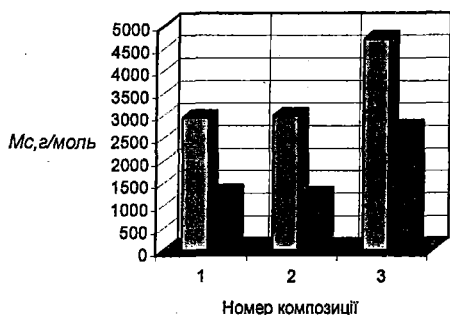


Рис.1. Вплив магнітної обробки на M_c

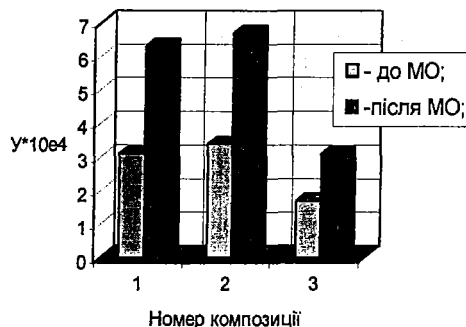


Рис. 2. Вплив магнітної обробки на γ

Так, Беккер [4] вказує на лінійну кореляцію між багатьма властивостями (наприклад T_g - E , та ін.), оскільки більшість з них залежить від одних і тих же структурних параметрів і обумовленої ними міжмолекулярної взаємодії, зокрема від M_c .

Можна припускати, що при дії МП на РФК утворюються більш щільні структурні утворення (кластери), які ростуть безперешкодно до взаємного стикання, після чого виникає стеричне утруднення для продовження утворення просторової сітки. Утворені в результаті дії МП кластери (глобули) в олігоєфіракрилатних та епоксіакрилатних полімерах складаються з більш щільної речовини, ніж оточуюча їх матриця. Глобулярна структура, ймовірно,

відображає флуктуації щільності упаковки, подібні до флоктуацій, які викликають утворення роевої структури рідини. Флуктуації щільності упаковки є порівняно лабільними і змінюються під дією різних факторів, що збільшують рухливість молекул без суттєвої зміни характеру топологічної структури. Так, у результаті обробки спостерігається значне поліпшення фізико-механічних властивостей матеріалу (для ФЗМ на основі РФК, оброблених МП, деформація стиску зменшується на 22–35%), що викликано перебудовою структури, тобто утворенням регулярної сітки, яка щільніше упакована і стійкіша до циклічних навантажень надмолекулярного шару.

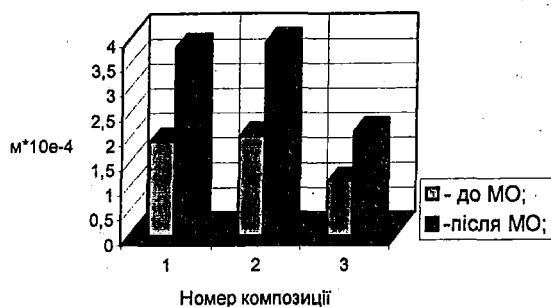


Рис. 3. Вплив магнітної обробки на μ



Рис. 4. Вплив магнітної обробки на ρ

Таким чином, одержані результати дають підставу стверджувати про можливість покращення технологічних і друкарсько-технічних характеристик фотополімерних матеріалів і фотополімерних друкарських форм шляхом магнітної обробки РФК. Це один із способів інтенсифікації технології виготовлення фотополімерних друкарських форм, який заслуговує уваги і подальшого вивчення.

1. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М., 1979.
2. Каргин В.А. Избранные труды: Структура и свойства полимеров. М., 1979.
3. Онищенко Т.И., Гуменюк З.М. Влияние внешнего магнитного поля на процесс полимеризации олигоуретанакрилатных композиций // Полиграфия и издавнича справа. 1998. № 34. С.49–53.
4. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. М., 1978.
5. Сагдеев Р.З., Салихов К.М., Молин Ю.П. Влияние магнитного поля на реакции с участием радикалов и триплетных молекул в растворах // Успехи химии. 1977. Т.ХVI. Вып.4. С.569–601.

УДК 655.226.287:655.226.5

ОЦІНКА СТУПЕНЯ ТЕРМООБРОБКИ ФОРМ ОФСЕТНОГО ПЛОСКОГО ДРУКУ

О.М. Величко

Обґрунтована й експериментально перевірена методика оцінки ступеня термообробки форм офсетного плоского друку за колірними характеристиками копіювального шару, які дають об'єктивне уявлення про стан форми та її друкарсько-технічні властивості.

Обоснована и экспериментально проверена методика оценки качества термообработки форм офсетной плоской печати по цветовым характеристикам копирувального слоя, которые дают объективное представление о состоянии формы и её печатно-технических свойствах.

Термообробка монометалевих друкарських форм офсетного плоского друку проводиться для підвищення їх тиражостійкості. Відомо [3], що під час термічної обробки