

Виникнення домен у сегнетовій солі є результатом сегнетоеластичного переходу при $T \approx 23^\circ\text{C}$ [див: Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971. 476 с.]. У фотопласті ж, однак, ця структура помічена принаймні до $\sim 200^\circ\text{C}$. Сказати щось про фізичну природу регулярних напружень (неоднорідностей), які спостерігаються у фотопласті, важко. Без сумніву, вони становлять великий інтерес для подальших досліджень як у фундаментальному, так і в прикладному аспектах.

Одержані результати можна використати для порівняльного аналізу існуючих і при створенні нових видів фотополімерів.

УДК 665.225:678.02:773.92

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСІВ МОДИФІКАЦІЇ НАПОВНЕНИХ СВІТЛОЧУТЛИВИХ МАТЕРІАЛІВ

О.І. Ключай

Подається інформація про оптимізацію процесів модифікації наповнених світлочутливих матеріалів. Аналіз результатів оптимізації, що проводилась методом повного факторного експерименту 2^3 , показав вплив взаємодії досліджуваних факторів на електрофізичні показники наповнених композицій.

Приводится информация по оптимизации процессов модификации наполненных светочувствительных материалов. Анализ результатов оптимизации, проведенной методом полнофакторного эксперимента 2^3 , показал влияние взаимодействия исследуемых факторов на электрофизические показатели наполненных композиций.

Вивчення і застосування на практиці серії наповнених фотополімеризаційноздатних композицій (НФПК) показало можливість цілеспрямованого регулювання електрофізичних властивостей цих матеріалів і сформованих покриттів. Можливості регулювання цих властивостей відкривають перспективи для поліпшення якості продукції різного призначення (друкована видавнича, мікросхеми, друкарські плати, художні вироби, рекламні носії та інше). Такі матеріали спеціального призначення створюються за методом полімеризаційного наповнення, що забезпечує одержання композиційних систем з рівномірним та активним розподіленням наповнювачів і пігментів у полімерній матриці. НФПК можна надавати як діелектричних, так і провідникових властивостей залежно від призначення. Тому показник питомого об'ємного опору (ρ_v) можна обрати для оцінки розроблених матеріалів і характеризувати провідність шару фотозатвердлого матеріалу (ФОМ) як зворотної величини (ρ_v).

Дослідження НФПК на основі епоксіакрилатів та олігоефіракрилатів показали, що електропровідність шарів можна значно збільшити включенням дрібнодисперсного порошку міді. Виявлено, що потрібні показники провідності можуть бути досягнуті при концентрації мідного порошку 80% до кількості зв'язуючого ($\rho_v = 240 \text{ Ом} \times \text{м}$). Подальше збільшення концентрації мідного наповнювача призводить до погіршення фізико-механічних властивостей фотополімерного матеріалу, зниження технологічних показників при нанесенні на основу трафаретним способом. При цьому може спостерігатися зростання структурованості матеріалу, що спричинить ускладнення та погіршення якості процесу трафаретного друку.

У зв'язку з тим виникла потреба у розробці способів штучного формування струмопровідних ланцюгів з частинок металевого наповнювача в полімерному матеріалі для підвищення електропровідності шарів ФОМ і зниження вмісту міді у складі НФПК.

Одним з можливих напрямків може бути введення до складу НФПК суміші олігомерів, мономерів, цільових (модифікуючих) домішок, системи фотоініціаторів. При виборі цих

напряжків необхідно зупинитись на отриманні зв'язуючого з набором сумісних компонентів, що утворюють гомогенну суміш. Компоненти зв'язуючого електропровідного полімерного матеріалу скріплюють і фіксують структуру провідного компонента, забезпечуючи тим самим постійність властивостей матеріалу під дією вологи і температури. Компоненти зв'язуючого обумовлюють диспергування провідного компонента, утворення провідних ланцюгів, а також товщину діелектричних прошарків між провідними кристалами. Відомо, що для досягнення стабільності високонаповнених систем використовуються додаткова кількість низькомолекулярних фракцій олігомерів і мономерів або спеціальні домішки з підвищеною полярністю, що можуть значно впливати на електрофізичні показники.

Теоретичні та експериментальні дослідження дозволили розробити схему (рис. 1), що визначає напрямки модифікації рідких фотополімеризаційноздатних композицій (РФК) для забезпечення широкого діапазону електрофізичних властивостей та визначити можливість збільшення провідності шарів. Розробка схеми базується на виборі постійного олігомер-мономерного зв'язуючого з певною системою ініціаторів і можливості зміни термодинамічної сумісності компонентів та структури фотозатвердлого матеріалу.

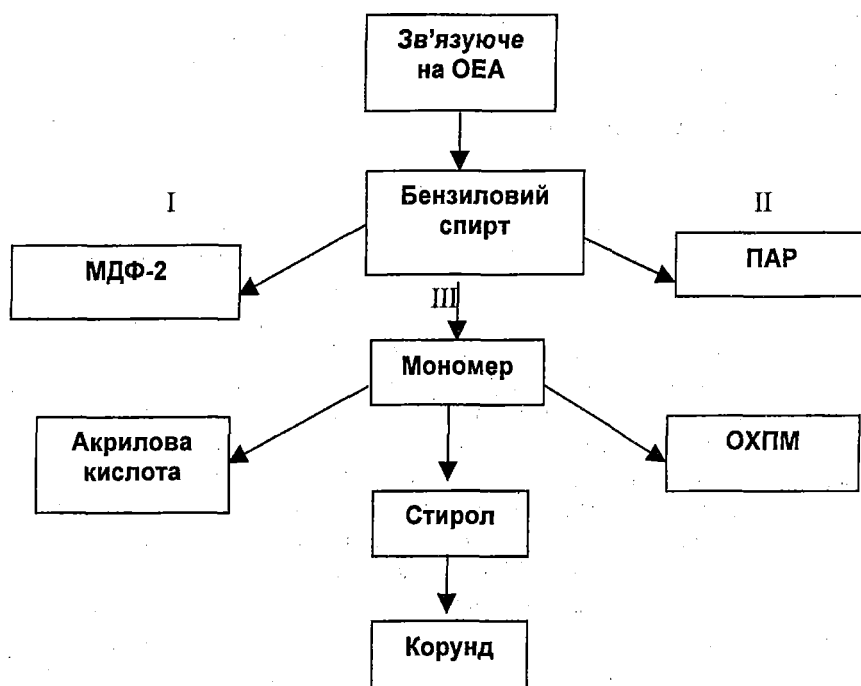


Рис.1. Напряжки модифікації

Модифікувати склад зв'язуючого на основі олігоепоксіакрилату (ОЕА) можна додатковим додаванням олігомеру (МДФ-2), мономеру, поверхнево-активних речовин (ПАР) і різних активних розчинників (АР), наповнювачів. Використання таких домішок у складі олігомерного зв'язуючого дозволяє цілеспрямовано впливати на електрофізичні і технологічні (в'язкість, адгезія, еластичність) властивості. Крім поліпшення властивостей матеріалу, така модифікація знижує його вартість.

У схемі визначаються три основні напрямки модифікації. Кожний з них розвивається поетапно і в залежності від дії модифікуючих домішок може зупинятись або продовжуватись. Результати експериментальної перевірки такої схеми показали, що при включенні до складу зв'язуючого олігоефіракрилату МДФ-2 (I напрямком) маємо зростання показника ρ_v і тому

подальший розвиток цього напрямку для формування провідникових шарів є недоцільним. При реалізації II напрямку спостерігається позитивний вплив дії ПАР на електропровідність шарів, але незадовільні технологічні властивості не дозволяють його розширювати. Найбільш перспективним виявився III напрямок, тобто додавання мономеру в поєднанні з цільовими домішками (АР та ПАР), що змінює механізм полімеризаційного наповнення. Встановлення оптимальної концентрації мономеру, поєднання його з АР та ПАР дозволяють створити провідні властивості утвореної полімерної структури та досягти високого показника провідності.

Враховуючи значення показника ρ_v , зафіксовані при проведенні експерименту, методом регресійного аналізу було визначено вплив усіх зазначених на схемі компонентів і їх кількості на електрофізичні властивості та визначено сумісність компонентів у складі НФПК.

Аналіз результатів регресійного аналізу показав, що ступінь статистичного взаємозв'язку факторів у складі ФПК становить 50%. Розраховані значення коефіцієнтів при незалежних змінних указують на можливість регулювання концентрації домішок, які є модифікуючими в складі НФПК. Встановлено, що значно впливають на ρ_v олігомери ОЕА і МДФ-2: збільшення їх концентрації знижує провідність шарів (800–2000 Ом × м). Найбільший вплив обумовлює дія активних розчинників, ПАР і мономеру ($\rho_v = 117$ Ом × м). Вагомо впливає на ρ_v й акрилова кислота (при 1% $\rho_v = 50$ Ом × м). Однаково позитивно діють наповнювач корунд і оксихлорпро-пілметакрилат (ОХПМ).

Проведений регресійний аналіз з визначенням взаємодії компонентів дозволив здійснити оптимізацію складу композиції. Планування та оптимізацію проводили за допомогою робочого пакета, побудованого в програмному пакеті "Суперкалк" методом повного факторного експерименту (ПФЕ) 2³. Параметрами оптимізації обрано показники ρ_v і гель-фракції, що регулюються факторами концентрації таких компонентів, як 4ФБФ, БС, стирол. Результати оптимізації показали вплив взаємодії досліджуваних факторів, а також їх значення на досягнення певної величини обраних показників.

Отже, регулюванням співвідношення трьох компонентів можна змінити термодинамічну взаємодію системи в потрібному напрямку (з виникненням міжфазної взаємодії структурних фрагментів зв'язуючого з наповнювачем) і отримати високі показники електропровідності, що поєднуються з високим показником гель-фракції. Визначені оптимальні концентрації компонентів: 4ФБФ (4-фенілбензофенон) – 2–3%; БС (бензиловий спирт) – 3–4%; стирол – 1–2% – дозволяють дати рекомендації з приготування наповнених композицій.

Графічна обробка результатів оптимізації в програмному пакеті "Графер" з графічним відтворенням у пакеті "Сюрфер" подана на рис. 2, звідки можна визначити ефекти попарної взаємодії факторів. Об'ємне зображення відтворює зміну показника ρ_v покриття при постійному вмісті порошку міді (80%) від парної дії активних розчинників: бензилового спирту та стиролу. Для такої бінарної суміші модифікаторів визначаються дві ділянки стрімкого зниження питомого опору, що неможливо було встановити методом ПФЕ.

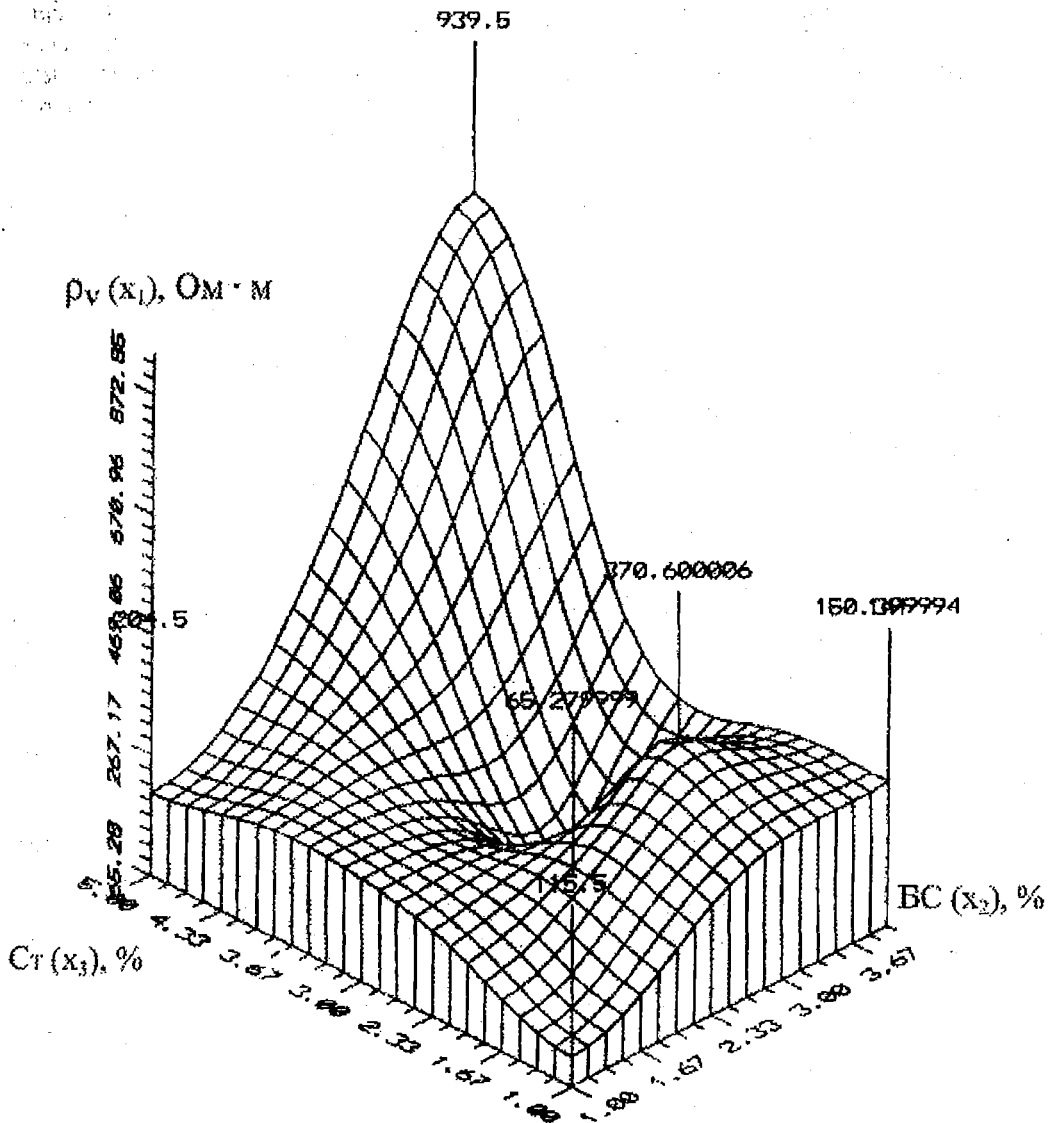


Рис. 2. Зміна області показника питомого об'ємного опору ρ_v залежно від співвідношення концентрації бензилового спирту і стиролу

Таким чином, отримано некореляційну залежність провідності шару від дії обраних активних розчинників. Використовуючи комбіновану модифікацію активних розчинників з фотосенсибілізатором – 4ФБФ, можна цілеспрямовано змінювати провідність шару від 65 до 940 $\text{ Ом} \cdot \text{ м}$.