УДК 678.675:539.2

В.М.Гриньксвич

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ВОДОРОЗЧИННИХ СОПОЛІАМІДІВ І ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЙНОЗДАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ЇХ ОСНОВІ

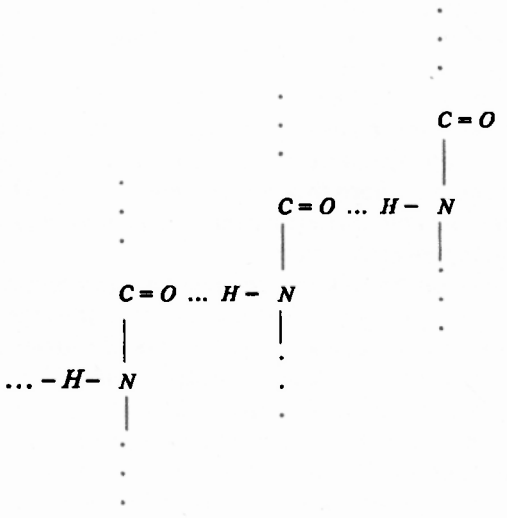
За останні роки в різних галузях промисловості спостерігається значний інтерес до полімерних матеріалів, які поступово витісняють з ужитку традиційні матеріали (скло, метали, кераміку тощо). Очевидно, що, визначаючи оптимальну сферу застосування того чи іншого матеріалу, головне -встановити зв'язок між хімічною будовою молекул та його фізичними властивостями. Якщо це вдасться то, спираючись на попередні досягнення орга-

нічної та неорганічної хімії, можна сподіватись на виробництво речовин з потрібним комплексом фізичних властивостей. Існує, однак, чимало серйозних перешкод для поєднаного розвитку чисто дедуктивних уявлень про фізичні властивості речовини, синтезованої з молекул даної будови, і реальних наукових досліджень [2].

У трафаретному друці для одержання фотополімеризаційноздатної композиції застосовують водорозчинні поліаміди, Їх фізичні властивості відіграють вирішальну роль у визначенні якості копіювального шару.

Фотополімеризаційноздатний матеріал повинен відповідати складним вимогам. Це водонабухання, наявність якого дозволяює розчиняти неосвітлені ділянки копіювального шару у воді; забезпечення високого ступеня фотохімічних перетворень у системі "водонабухаючий поліамід - мономери - фотоініціатор - стабілізатор"; сумісність полімеру зі "зшивними" агентами мономерами (рідкими і кристалічними) і олігомерами, фотоініціаторами, стабілізаторами та іншими компонентами світлочутливої композиції; забезпечення потрібних репродукційно-графічних характеристик друкарських форм видільної здатності (не більше 60 мкм), роздільної здатності (не менше 120 лін/см), мінімальних графічних спотворень і т.п.

Різноманітні властивості поліамідів визначаються їх молекулярною структурою, яка, в свою чергу, характеризується наявністю водневих зв'язків між *NH–* і *CO–* групами сусідніх макромолекул. Ці зв'язки виникають між амідними групами окремих молекул за схемою:



Можна сміливо стверджувати, що в основі дослідження молекулярної структури речовини лежить принцип спостереження реакції після подачі імпульса. Іншими словами, той чи інший імпульс (наприклад випромінення) подасться на досліджуваний матеріал, і за характерною реакцією останнього можна судити про його будову.

Так, дифракція рентгенівських променів (в широких кутах) дозволяє одержати відомості про структуру молекул, ступінь кристалічності, молекулярну орієнтацію. А малокутове розсіяння рентгенівських променів являє собою потужний засіб вивчення морфології полімерних речовин. Цим методом одержують усереднені зведення про їх внутрішню будову. Так, крім розмірів доменів можна визначити розміри між доменами і природу міжфазових кордонів [1].

Ширококутовими рентгенографічними дослідженнями структури сополіаміду на основі солей АГ (сіль на основі адипінової кислоти і гексаметилендіаміну) і ЕП (сіль на основі стилендигліколевої кислоти і піперазіну) встановлено суттєву різницю характеристик ближньої впорядкованості крайніх членів ряду. Так, для полімеру, що складається з солі АГ, характерна суто кристалічна структура α_1 - модифікації. У той же час сополіамід, що містить 100% солі ЕП, має виключно аморфну структуру [3]. Встановлено, що, вводячи до складу сополіаміду сіль ЕП з масовими частками до 30%, характер кристалічних структури не змінюється. При збільшенні ЕП у будові сополіаміду до 40% і більше мають місце поліморфні перетворення кристалічної частини полімеру з α_1 в α_2 і $\alpha_2 + \beta$ - модифікації. Поряд з цим спостерігається S -подібна залежність ступеня кристалічності від будови - перевищення адитивних значень в області сполук до 30% масової частини ЕП з наступним пониженням в області сполук із вмістом ЕП в полімері 40% і вище (рис. 1; рис. 2).

Малокутові рентгенограми свідчать про ступінь контрастності і довершеність впорядкованості ламелярної структури сополіаміду при введенні в його будову масової частки ЕП до 30%. Подальше збільшення концентрації солі ЕП приводить до повного руйнування ламелярної структури.

Результати рентгенографічних досліджень дозволили запропонувати модель структури водорозчинного сополіаміду при різному співвідношенні вихідних компонентів. За цією моделлю впровадження в будову полімеру на основі солі ЕП невеликої кількості кристалічних ланок АГ приводить до виштовхування цих фрагментів з кристалічних ламелей в аморфну область. Загальна частка кристалічної фази в системі при цьому пропорційна масовій долі кристалізуючого компонента АГ і навіть дещо пере-

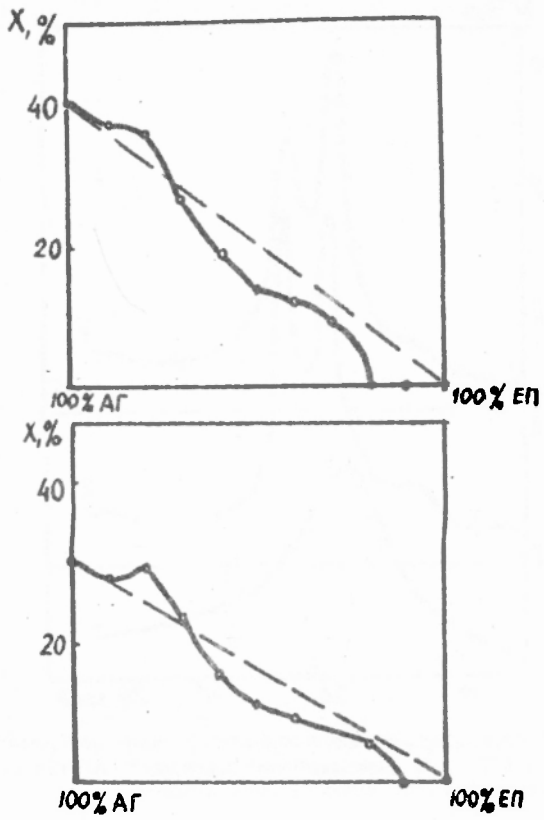


Рис. 1. Залежність ступеня кристалічності сополіамідів системи АГ:ЕП від складу: а - переосаджений порошкоподібний полімер; б - переплавлений блочний полімер.

вищує прогнозовані за адитивністю значення. З подальшим збільшенням маси ЕП в полімері фрагменти ЕП вимушено укорінюються в об'єм кристалів, що складається з АГ. Аналіз варіантів такого впровадження показує, що об'єми утворюваних при цьому дефектів кристалічної структури набагато перевищують об'єми фрагментів ЕП. Це приводить до різкого пониження кристалічності, руйнування ламелярної морфології полімеру, сприяє поліморфним перетворенням.

Очевидно, що найбільш рівномірному розподілу фрагментів ЕП відповідає максимальне зниження степеня кристалічності і близьке до адитивного значення середнього квадрата флуктуації електронної густини. Можна припустити, що характер розподілу фрагментів ЕП в частково-кристалічній матриці буде корелювати з такими практично важливими характеристиками матеріалу, як

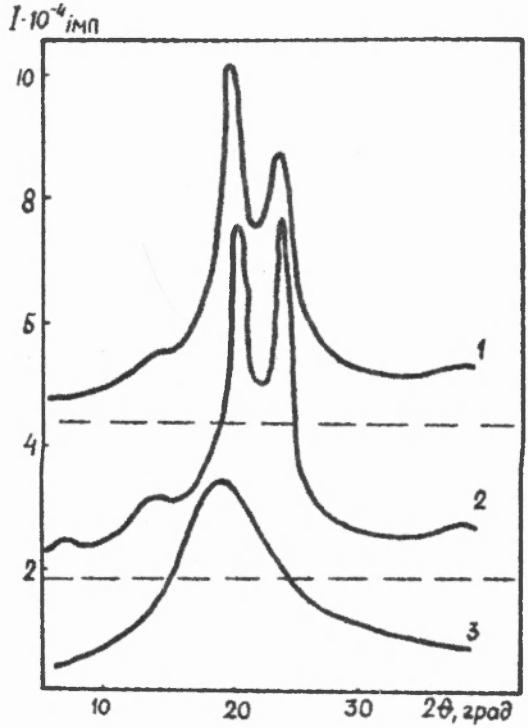


Рис. 2. Ширококутові дифрактограми компонентів поліамідної системи АГ:ЕП: 1 - АГ, переосаджений порошок; 2 - АГ, переплавлений, блочний; 3 - ЕП, переосаджений порошок.

температура плавлення і розчинність у водно-етанольних сумішах.

Значення відносного зниження ступеня кристалічності і середнього квадрата флуктуації електронної густини можуть використовуватися як технологічний критерій для оптимізації потрібного комплексу властивостей фотополімеризаційноздатного шару. З урахуванням цих критеріїв високотехнологічними водонабухаючими сополіамідами стосовно трафаретного та інших видів друку пропонуються сополімери з оптимальним вмістом солі ЕП у вихідній реакційній суміші 40-60%.

Сополімери такої будови характеризуються максимальною рівномірністю розподілу фрагментів ЕП, що зумовлює максимальний ступінь гомогенності їх структури. А це, відповідно, забезпечує їм високі технологічні властивості, а також високу точність відтворення зображення в фотополімерному шарі на їх основі.

1. Ліпатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Є. Рентгенографічні методи вивчення полімерних систем. К., 1982. 2. Тюдзе Р., Каваі Т. Фізична хімія полімерів. М., 1977. 3. Shilov V.V., Gomza Yu.P., Sokol O.F. Structural features of water-swelling and water-soluble copoliamides // Ukrainian Polymer Journal. 1992. Vol. 1. № 3-4.

Стаття надійшла до редколегії 15.01.93.