

УДК 655.225:655.226

Т.І. Онищенко, З.М. Гуменюк

**ВПЛИВ ЗОВНІШНЬОГО МАГНІТНОГО
ПОЛЯ НА ПРОЦЕС ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ
ОЛІГОУРЕТАНАКРИЛАТНИХ
КОМПОЗИЦІЙ**

Питанню впливу магнітних полів (МП) на фізико-хімічні властивості води, воднево-електролітним розчинам, біологічним системам і полімерам присвячено багато статей, оглядів і монографій. Разом з тим роботи по дослідженню особливостей фотохімічних перетворень “рідкий фото-полімеризаційний матеріал (РФМ) — фотозатверджений матеріал (ФЗМ)” при накладанні МП не проводились. Тому відомі особливості структуроутворення полімерів при дії МП [1,2] стали підставою для знаходження шляхів розв’язання проблеми підвищення світлочутливості РФМ і міцнісних характеристик фотополімерних друкарських форм.

Відповідно [2], найефективніша магнітна обробка при проходженні потоку рідини через неоднорідне МП. Для одержання максимального економічного ефекту від впровадження магнітної обробки потрібен ретельний підбір оптимальних умов обробки, що ускладнюється відсутністю надійних експрес-методів індикації ступеня впливу МП. Чим обумовлений вибір діапазону частот, коли він є оптимальним для різних систем, з літератури не зрозуміло. Для омагнічування РФМ при різних полях у цій роботі запропоновано електромагнітну систему, яка дозволяє отримувати в робочій зоні поле від 0,1 до 70 Тл при частоті до 200 Гц. Для дослідження зміни структурних аспектів РФМ після магнітного впливу нами було використано метод порушеного повного внутрішнього відбивання (МППВВ). Об'єкт досліджень — РФМ на основі олігоуретанакрилату ОУА-2000Т з ініціатором типу Дарокур—1173. Треба також зазначити, що результати експериментів, як правило, неоднозначні і суперечливі. У зв'язку з тим існування ефекту впливу МП на рідкі діа- і парамагнітні системи і реакція його на фізико-хімічні характеристики є принциповим питанням.

При дії МП оптимальні умови обробки, коли досягаються максимально можливі зміни в стані РФМ, можна підібрати, змінюючи індукцію МП при незмінній його частоті, чи, навпаки, підтримуючи незмінною індукцію МП, змінювати його частоту (рис. 1). В обох випадках різко виражена залежність ефекту впливу поля від його параметрів. Встановлено, що в результаті обробки РФМ у МП швидкість конформації подвійних зв'язків w_p незалежно від величини магнітної індукції поля зменшується. При магнітній індукції 10 Тл і частоті поля 200 Гц швидкість w_p мінімальна, час полімеризації $\tau_{пол}$ становить 17 хв. При незмінній частоті поля 200 Гц, але значнішій магнітній індукції (51,75 Тл) час полімеризації РФМ становитиме вже 10 хв, що набагато менше, ніж для РФМ, не обробленого в МП. Виходячи з отриманих даних, може бути побудований в залежності від величини магнітної індукції (рис.1) такий ряд значень часу полімеризації:

$$\tau_5 > \tau_1 > \tau_6 > \tau_2 = \tau_4 > \tau_3.$$

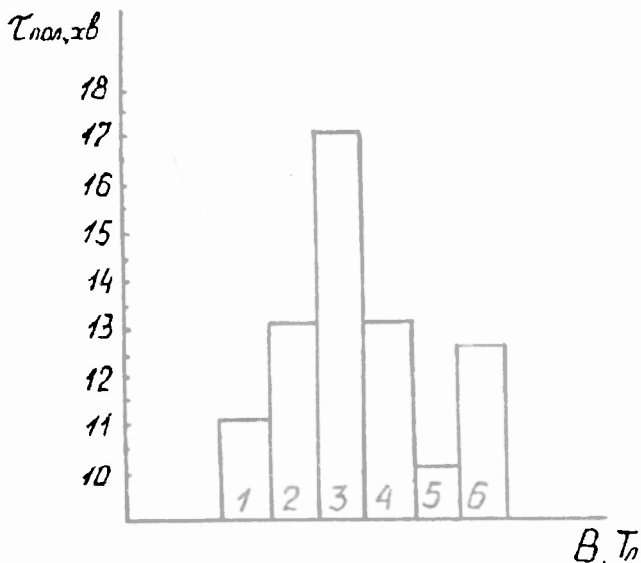


Рис. 1. Вплив величини індукції магнітного поля на час полімеризації РФМ:
 1 – до обробки в МП; 2, 3, 4, 5, 6 – після обробки в МП
 (Режими МП: $B_2=0,1$ Тл, $\gamma_2=0$ Гц; $B_3=10$ Тл, $\gamma_3=200$ Гц;
 $B_4=40,3$ Тл, $\gamma_4=50$ Гц; $B_5=51,75$ Тл, $\gamma_5=200$ Гц;
 $B_6=70$ Тл, $\gamma_6=180$ Гц).

Слід зазначити, що не будь-яка частота і величина магнітної індукції придатна для реєстрації змін у стані РФМ в процесі магнітної обробки.

Як показали наші дослідження, оброблена в МП фотополімеризаційноздатна композиція після зняття впливу на неї МП веде себе також неоднозначно. Із зростанням часу, що проходить після обробки РФМ у МП упродовж майже двох діб, спостерігаються зміни як W_p , так і $\tau_{пол}$. Причому для МП з магнітною індукцією 10 Тл і частотою 200 Гц час полімеризації через дві доби становитиме вже 12,5 хв замість 17. Для МП з індукцією 51,75 Тл час полімеризації, навпаки, зростає з 10 до 15,5 хв.

Порівнюючи отримані результати з попередніми да-

ними, бачимо, що величина магнітної індукції має визначальний вплив на фізико-хімічні властивості матеріалу.

Незважаючи на значну кількість експериментальних фактів, нами ще не з'ясовано механізм дії МП на властивості РФМ і фотозатверджених матеріалів. Механізм дії МП на полімери пояснюють, виходячи з фізичного механізму впливу МП на радикальні реакції, з фізико-хімічного трактування і квантово-механічної теорії [1–5]. Отримані результати дозволяють передбачити наступний механізм дії МП. На нашу думку, зміни в матеріалі пов'язані з утворенням в олігомерних системах асоціативних утворень, які можуть бути розташовані в кінетично вигідному чи невигідному порядку. Якщо процес отвердження олігомеру відбувається безпосередньо після обробки РФМ у МП, то енергія МП сприяє утворенню впорядкованості в асоціатах з кінетично вигідним розташуванням зв'язків, що приводить до зростання ступеня орієнтації. При цьому фотополімеризація проходить з переважаючим ростом сітки, оскільки в результаті хімічної реакції приєднання відбувається переважно вибіркова фіксація структурного стану [1,3].

Зміни властивостей РФМ можна пояснити і тим, що олігомерно-мономерні системи являють собою слабомагнітні речовини, які одночасно проявляють діа- і парамагнітні властивості з ефектом анізотропії магнітної сприйнятності [3].

Виходячи з квантово-механічної теорії, під дією УФ-випромінювання в РФМ виникають радикальні пари, які перебувають у синглетному чи триплетному стані. При дії МП відбувається, очевидно, зміна мультиплетності в радикальних парах за рахунок різниці зееманівських частот радикалів і надтонної взаємодії, що спричиняє зменшення ймовірності рекомбінації радикальних пар [4].

Якщо ж в процесі беруть участь триплетні молекули, як і у випадку радикальних пар, МП впливає, ймовірно, на діагностику спінів двох парамагнітних частинок, причому можливі і більш ефективні переходи, обумовлені диполь-дипольною взаємодією неспарених електронів у кожній із триплетних молекул.

Таким чином, виходячи з квантово-механічної теорії, трактування механізму впливу МП на властивості РФМ можна пов'язати з тим, що у випадку відсутності МП і в

залежності від умов його обробки час спін-решіткової релаксації більший за час, потрібний для переорієнтації спінів у МП, а також за час, протягом якого відбувається реакція в парі частинок [5].

Отримані ІЧ-спектри (рис.2) показують коливання спектрів в області 1640 см^{-1} , що свідчить про зміну конформації макромолекули під дією прикладеного МП.

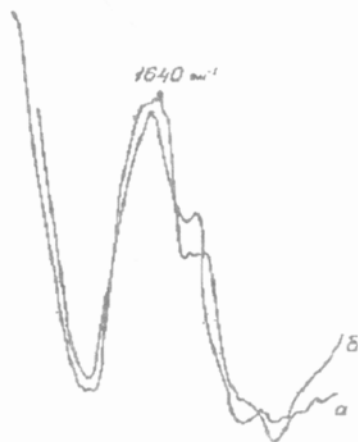


Рис. 2. ІЧ-спектри системи "рідкий фотополімеризаційно-здатний матеріал — фотозатверджений матеріал":
а — до обробки в МП; б — після обробки в МП.

Таким чином, у цій роботі експериментально підтверджено, що МП змінює фізико-хімічні властивості системи і є перспективним шляхом для стимулювання технологічних процесів.

1. А.Г. Алексеев, А.Е. Корнєв. Магнитные эластомеры. М., 1987.
2. А.Л. Бучаченко. Второе поколение магнитных эффектов в химических реакциях // Успехи химии. 1993. Т. 62. №12. С. 1139–1149.
3. Замаев К.И., Молин Ю.М., Салихов К.М. Спиновой обмен. Теория и физико-химические приложения. Новосибирск, 1977.
4. Классен В.И. Омагничивание водных систем: 2-е изд. перераб. и доп. М., 1982.
5. Стадник А.Д., Мирошниченко Ф.Д. О влиянии магнитного поля на некоторые свойства полимеров. - В кн.: Исследования по молекулярной физике и физике твердого тела. К., 1976.

Стаття надійшла до редколегії 24.01.97