

УДК 678/678.074.612

В.В.Шибанов, Г.Ф.Мельник, О.П.Романюк

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ І СТРУКТУРНИХ ПАРАМЕТРІВ СІТКИ ФОТОПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТЕРМОЕЛАСТОПЛАСТІВ**

Серед багатьох полімерів, рекомендованих для виготовлення фотополімеризуючих композицій, особливий інтерес викликають дієн-стирольні блок-сополімери. Використання їх дозволяє створювати матеріали з широким діапазоном експлуатаційних властивостей (міцністю, еластичністю, світлочутливістю) [2].

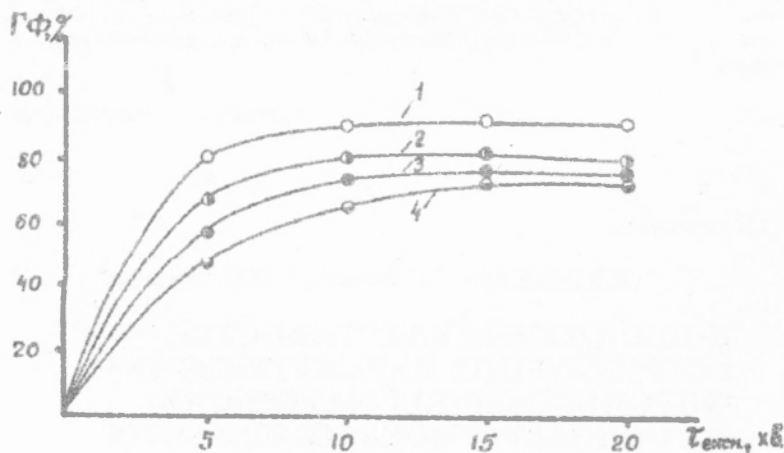
У даній роботі досліджуються фотополімерні матеріали (ФПМ) на основі ізопренстирольних термоеластопластів (ІСТ-20) будови А-В-А, де А - полістирольні блоки, В - блоки поліізопрену. Вшивний агент у цій системі - диметакрилат етиленгліколю (ДМЕГ), фотоініціатор - похідна ацетофенону.

Зразки ФПМ одержують у вигляді плівок, відливаючи фотополімеризуючу композицію з розчину трихлоретилену. Висушені до постійної маси плівки опромінують (лампи ЛУФ-80) протягом 5-20 хв. при інтенсивності світла  $56 \text{ Вт/м}^2$ .

Фізико-хімічні властивості фотоотверджуваних матеріалів прямо залежить від складу, режиму отвердження та структури зшитого полімеру, тому мета нашої роботи - вивчення цих закономірностей.

Вплив часу отвердження на ступінь зшивання полімерної системи вивчали методом гель-фракції.

Вихід гель-фракції зразків ФПМ, що містить різну кількість ДМЕГ, залежить від часу їх опромінення (рисунок). Максимальне його значення досягається при 10 мас.ч. ДМЕГ в композиції. Із збільшенням ДМЕГ до 30 мас. ч. вихід гель-фракції дещо знижується. Це, очевидно, пов'язано з пластифікуючою дією мономеру і розрхленням структури ФПМ.



Залежність гель-фракції ФПМ на основі ІСТ-20 від часу опромінення при вмісті ДМЕГ мас. ч.: 1-10; 2-20; 3-30; 4-40.

Для оцінки стійкості досліджуваних систем в агресивному середовищі, вивчалась кінетика набухання їх в полярних і неполярних органічних розчинниках ваговим методом. За

результатами досліджень, ступінь набухання зразків в полярних органічних розчинниках (суміш етилацетат: бутилацетат: етиловий спирт при об'ємному співвідношенні реагентів 1:1:1) складає, в залежності від вмісту ДМЕГ, 11-13 %. Для всіх розчинників ступінь набухання зразків закономірно зменшується при збільшенні часу їх опромінення.

На основі експериментальних даних розраховано значення граничного ступеня набухання (О) ФПМ у всіх розчинниках, константи швидкості набухання (К) і коефіцієнти дифузії (Д) (див.таблицю).

За табличними даними, ступінь набухання ФПМ зменшується із збільшенням часу опромінення зразків. У залежності від розчинника ступінь набухання ФПМ зростає в порядку: толуол < хлороформ < трихлоретилен.

Фізико-хімічні та деформаційні властивості фотополімеризуючого матеріалу тісно пов'язані з його структурою. Для обчислення параметрів тримірної сітки полімеру - середньочисельної молекулярної маси активних сегментів ( $M_c$ ), числа молів активних сегментів в одиниці об'єму ( $n_c$ ) - можна скористатись даними для визначення рівноважного модуля пружності [1]

$$E = \frac{Pl_0}{b_0 h_0 (l - l_0)}; \quad M_c = \frac{3RT\rho}{E}; \quad n_c = \frac{E}{3RT};$$

Значення модуля пружності  $E$ ,  $M_c$ ,  $n_c$  для досліджуваних зразків з різним часом експонування показані в таблиці. Збільшення часу експонування зразків сприяє підвищенню модуля пружності ФПМ і числа активних сегментів ланцюга в одиниці об'єму зшитого полімеру. Молекулярна маса сегментів при цьому зменшується. Цікаво, що розміри еластичних сегментів ( $M_c$ ) в досліджуваних зразках ФПМ вищі, ніж у вихідного ізопренстирольного блок-сополімеру.

Беручи до уваги уявлення про структуру ізопренстирольного блок-сополімеру, можна припустити, що при опроміненні ФПМ число переплетень гнучких ізопренових ланцюгів суттєво не змінюється. Введення у систему достатньої кількості мономєру пластифікує її, що, завдяки розтягненню або, точніше, вирівнюванню гнучких ділянок ланцюга полімеру, призводить до деякого збільшення  $M_c$ .

Визначити параметри сітки зшитого полімеру можна й іншим шляхом - використовуючи кінетичні дані набухання зразків ФПМ в "добрих" розчинниках. Кількісними характеристиками рівноважного набухання служать коефіцієнти набухання (масові або об'ємні).

Розрахунок  $M_c$  виконувався за формулою Флорі-Ренера

Дані про кінетику набухання і структурні параметри сітки зшитого полімеру на основі ізопренстирольного термоеластопласту.

|                              | Час ек-<br>спону-<br>вання,<br>t, хв. | $m_0$ ,<br>г | $m$ ,<br>г | V,<br>мл | Q,<br>% | $\varphi$ | Щіль-<br>ність<br>полім.,<br>$\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | K<br>с <sup>-1</sup><br>10 <sup>-3</sup> | E,<br>Па | $n_s$ ,<br>моль/м <sup>3</sup> | $M_c$ ,<br>кг/моль | D,<br>м <sup>2</sup> 10 <sup>12</sup> | X    |
|------------------------------|---------------------------------------|--------------|------------|----------|---------|-----------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------|--------------------------------|--------------------|---------------------------------------|------|
| То-<br>луол                  | 5                                     | 0,0330       | 0,5500     | 0,5969   | 1404,00 | 0,0542    | 963,7                                                   | 7,0520                                   | 392,421  | 52,83                          | 17,60              | 2,04                                  | 0,52 |
|                              | 15                                    | 0,028        | 0,4005     | 0,4298   | 1167,50 | 0,0638    | 966,2                                                   | 7,0120                                   | 433787   | 58,40                          | 15,92              | 1,97                                  | 0,52 |
|                              | 20                                    | 0,0225       | 0,3175     | 0,3406   | 1133,64 | 0,0644    | 958,9                                                   | 5,1370                                   | 525917   | 70,80                          | 13,13              | 1,40                                  | 0,52 |
| Хло-<br>ро-<br>форм          | 5                                     | 0,0210       | 0,5710     | 0,3695   | 2385,50 | 0,0557    | 963,7                                                   | 0,88                                     | 392421   | 52,83                          | 17,60              | 2,47                                  | 0,52 |
|                              | 15                                    | 0,0185       | 0,3990     | 0,2555   | 1966,34 | 0,0698    | 966,2                                                   | 1,062                                    | 433787   | 58,40                          | 15,92              | 3,08                                  | 0,53 |
|                              | 20                                    | 0,0195       | 0,3393     | 0,2147   | 1543,26 | 0,0865    | 958,9                                                   | 0,87                                     | 525917   | 70,80                          | 13,13              | 2,49                                  | 0,53 |
| Три-<br>хлор-<br>ети-<br>лен | 5                                     | 0,0170       | 0,4750     | 0,3126   | 2512,54 | 0,534     | 963,7                                                   | 1,0330                                   | 392421   | 52,83                          | 17,60              | 2,81                                  | 0,52 |
|                              | 15                                    | 0,0190       | 0,4010     | 0,2608   | 2288,67 | 0,0701    | 966,2                                                   | 0,96                                     | 433787   | 58,40                          | 15,92              | 2,70                                  | 0,53 |
|                              | 20                                    | 0,0190       | 0,3430     | 0,2212   | 1668,22 | 0,0822    | 958,9                                                   | 1,39                                     | 525917   | 70,80                          | 13,13              | 3,91                                  | 0,53 |

$$M_c = \frac{-\rho V \left( \varphi^{\frac{1}{3}} - \frac{\varphi}{2} \right)}{\ln(1-\varphi) + \varphi + X \cdot \varphi}$$

де  $\rho$  - густина полімеру;  $X$  - параметр взаємодії між макромолекулами (відрізками ланцюга) в даному розчиннику (параметр Флорі-Хагінса).

Для фотополімеризуючих систем на основі термоеластопласту ІСТ-20 пластифікованого метакрильними мономерами, як і для вихідного ІСТ-20, параметр Хагінса в літературі не наводиться. Між тим, знання його допомогло би глибше зрозуміти характер взаємодії ізопрен-стирольного блок-сополімеру з молекулами розчинників і мономерів в складній системі фотополімеризуючої композиції.

Розрахунок  $X$  вели за видозміненою формулою Флорі-Ренера, використовуючи  $M_c$ , обчислене через модуль пружності ФПМ

$$X = \frac{-\rho V \left( \varphi^{\frac{1}{3}} - \frac{\varphi}{2} \right) - M_c \ln(1-\varphi) - M_c - \varphi}{M_c \varphi^2}$$

Як показав розрахунок, значення  $X$  для ФПМ і толуолу не залежить від часу опромінення і складають 0,52. Для хлороформу і трихлоретилену спостерігається деяке зростання  $X$  від 0,52 до 0,53.

Цікаво відзначити, що параметри взаємодії між макромолекулами незшитого полімеру і молекулами аналогічних розчинників, визначені віскозиметричним методом, значно менші від вищезазначених і складають 0,32-0,34. Цей факт узгоджується із загальноприйнятими уявленнями про зростання значення  $X$  у випадку зменшення розчинності полімеру за рахунок певних структурних змін у ньому самому.

1. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б., Введение в физико-химию растворов полимеров. М., 1978. 2. Термоэластопласты / Ред. Моисеева В.В. М., 1985.

Стиття надійшла до редакції 15.01.93.