

В. А. КРАВЧУК, Є. Д. НІКОЛАЙЧУК, Б. Л. РУБЛЬОВ

ТЕРМОМЕХАНІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІАМІДІВ І СВІТЛОЧУТЛИВИХ СИСТЕМ НА ЇХ ОСНОВІ

Останнім часом широко застосовується метод вивчення залежності деформації полімеру від температури, про що свідчать численні публікації [1—5].

Його переваги в простоті і в можливості швидкого визначення таких важливих характеристик полімерів, як температури склування і текучості. Термомеханічні характеристики полімерів пов'язані з їх експлуатаційними властивостями і відображають разом з тим будову полімерних тіл, а також різні фізичні і хімічні процеси, що відбуваються у полімері під час нагрівання. Знання усіх цих характеристик є дуже важливим для оцінки технологічних властивостей полімерів.

Термомеханічний метод полягає у тому, що деформування полімерного тіла визначається у найбільш широкому, по можливості, інтервалі температур.

Полімер у склоподібному стані має властивості твердого тіла. З підвищенням температури він переходить зі склоподібного стану у високоеластичний. У цій температурній області переходу з дійсно пружними деформаціями починають розвиватися і високоеластичні. Характерний для полімерів високоеластичний стан зумовлений наявністю довгих гнучких ланцюгових молекул. Якщо підвищувати температуру, то полімер переходить у в'язко-текучий стан. У полімері в цій температурній області переходу одночасно з високоеластичними деформаціями розвиваються помітні незворотні деформації. Вищі температури викликають дійсну текучість полімеру, зумовлену незворотним переміщенням ланцюгових молекул.

Дослідження термомеханічних характеристик водорозчинних поліамідів та здатних до фотополімеризації композицій на їх основі є цікавими щодо вивчення фізико-механічних, технологічних і друкарських властивостей фотополімерних форм на основі водорозчинних поліамідів.

Ми мали на меті вивчити термомеханічні властивості водорозчинних поліамідів і світлочутливих композицій на їх основі.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Ми досліджували зразки діаметром 10 мм і товщиною 4 мм, виготовлені з водорозчинного сополіаміду (час синтезу 9 год) та з світлочутливої композиції на його основі. Світлочутливу композицію готували за відомою методикою, розробленою в УПІ ім. Івана Федорова [6].

Зразок 1 виготовлено з сополіаміду у вигляді таблетки.

Зразок 2 — із плівки, одержаної з спиртоводного розчину багаторазовим нашаруванням.

Зразок 3 одержано в той спосіб, що і зразок 2, але зі світлочутливої композиції.

Зразок 4 аналогічний зразку 3, але частково зшитий внаслідок його експонування ртутно-кварцевою лампою протягом 20 хв.

Зразки досліджували на динамометричній вазі В. А. Каргіна [7] у такому порядку:

1. Занурювали холодний спай термопари у посуд Дьюара з температурою 0°C .

2. Включали потенціометр і лампу освітлення фотоелемента. Прилад прогрівали протягом 10 хв.

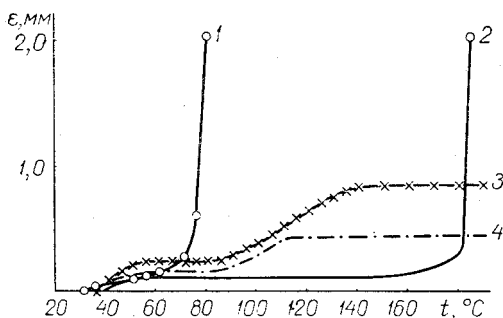
3. Знімали криву деформації приладу (кварцевого штока).

4. Установлювали досліджуваний зразок на столик гільзи так, щоб кварцевий шток торкався середини зразка, а потім, обертаючи столик, ставили коромисло ваги в нульове положення.

5. Гільзу покривали кожухом з електронагрівачем. Нагрів регулювали латером таким чином, щоб температура збільшувалась повільно, приблизно на $1\text{--}2^{\circ}\text{C}$ за хвилину.

Залежність деформації зразка від температури записувалась автоматично на стрічці потенціометра.

Відрахувавши на стрічці кількість поділок (в мм), що вкладались у цілі одиниці деформаційної шкали ваги, і визначивши таким чином ціну поділки, проводили паралельні лінії через 10°C до перетину двох кривих — температурної і деформаційної. У цих точках



Термомеханічні криві:

1 — водорозчинного сополіаміду (плівки); 2 — водорозчинного сополіаміду (таблетки); 3 — світлочутливої композиції (неекспонованої плівки); 4 — світлочутливої композиції (експонованої 20 хв).

розраховували сумарну деформацію (зразка і приладу) і фактичну деформацію досліджуваного зразка.

На основі одержаних даних побудовано графік залежності деформації зразка від температури, який зображено на рисунку.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Характер кривих 1—4 (див. рисунок) вказує на високу аморфність досліджуваних зразків і їх приблизно однакову температуру склування ($T_c = 40\text{--}45^{\circ}\text{C}$), для якої є характерними малі деформації при невисоких напруженнях.

Зразок 2 в порівнянні зі зразком 1 характеризується значним інтервалом еластичності (від 45 до 180°C), що зумовлено високою щільністю макромолекул зразка 2 через відсутність розчинника. Тому, щоб викликати переміщення макромолекул як єдиного цілого, поліамід з такою щільністю макромолекул потрібно нагріти до більш високої температури, тобто він характеризується вищою температурою текучості (T_T).

Для поліамідних зразків 1 і 2 різко виражена область в'язко-текучого стану, якій відповідає значне збільшення величини деформації.

Термомеханічні криві поліамідних зразків 3 і 4 мають вигляд, характерний для полімерів з поперечними зв'язками.

Це свідчить про те, що при температурі, вищій від 90°C , настає зшивання полімеру мономером. Причому зшивання зразка 4, яке частково здійснене під час його експонування, продовжується і під час нагрівання, але закінчується раніше, ніж зшивання неекспонованого зразка 3, що є закономірним явищем. Для повного зшивання зразка 3 потрібна температура 140°C , для зразка 4 — 110°C .

Крім того, термомеханічні криві 3 і 4 показують, що структура світлочутливої системи інтенсивно змінюється при температурі, вищій

від температури текучості. У міру того, як утворюються поперечні зв'язки, величина деформації текучості зменшується. Якщо є достатня кількість поперечних зв'язків, то текучість зразків 3 і 4 дорівнює нулю.

Таким чином, у світлочутливих плівках, що перебувають у в'язко-текучому стані, за достатньо високих температур виникають хімічні процеси, які спричиняються до зміни їх структури.

ВИСНОВКИ

1. Характер термомеханічних кривих 1 і 2 показує, що спирто-водні або водні розчини синтезованих сополіамідів доцільно готувати при температурі, вищій від 40°C. За такої температури сополіамід переходить у високоеластичний стан з достатньою рухливістю ланок макромолекул, що сприяє його швидкому розчиненню.

2. Характер термомеханічних кривих 3 і 4 показує: світлочутливі композиції та світлочутливі пластини на їх основі слід виготовляти та експонувати в інтервали температур 40—80°C, що відповідає високоеластичному стану світлочутливих систем на основі водорозчинних сополіамідів, виключає можливість термозшивки цих систем і сприяє швидкому випаровуванню розчинника.

ЛІТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова. ЖФХ, 23, 530 (1949).
2. В. А. Каргин, М. Н. Штединг. «Хим. пром.», № 2, 74; № 3, 137, 1955.
3. Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, № 6, 389, 1961.
4. Б. Я. Тейтельбаум, Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский. «Высокомол. соедин.», 4, № 12, 1879, 1962.
5. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев. Полиэфиракрилаты. М., «Наука», 1967.
6. Б. В. Коваленко, Е. Д. Николайчук. Гибкие фотополимерные формы УПИ. В сб. «Полиграфия и издательское дело», № 1, 1964.
7. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., «Химия», 1967.

KRAVTCHUK V. A., NIKOLAYTCHUK Ye. D., RUBLOV B. L.

THE THERMOMECHANICAL INVESTIGATIONS OF THE WATER-SOLUBLE POLYAMIDES AND OF THE PHOTSENSITIVE SYSTEMS ON THEIR BASE

Summary

The results of the investigations on determination of thermomechanical characteristics of the water-soluble polyamides and the photopolymerizable compositions on their base are cited.

The advisable temperature ranges of the preparing of these polymers alcohol and water solutions: temperature of the order of 40°C and above, were determined.

The optimal temperature ranges of making of the photopolymer plates by pouring method: the temperature in the range of 40—80°C, were determined, which is of great practical interest.
