УДК 541(14+64)

Ю.Я. Ван-Чин-Сян, О.П. Романюк*
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної та аналітичної хімії,
*Українська академія друкарства

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОШАРОВОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ТРИКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ТЕРМОЕЛАСТОПЛАСТУ

© Ван-Чин-Сян Ю.Я., Романюк О.П., 2001

Досліджено вплив інтенсивності світлового потоку і сумісності полімер-мономерної композиції на полімеризаційну здатність мономерів у товстих плівках.

The work investigated the effect of the intensity of light stream and of the compatibility of polymer – monomerization compasition on the polymerization compatibility of monomers in stout films.

Полімерні фоторезисти використовують для одержання друкарських форм в поліграфії, друкарських плат тощо. Головною стадією у виготовленні цих матеріалів є фотохімічний процес полімеризації, що відбувається в композиції при поглинанні світла. Тверді композиції на полімерній основі складаються щонайменше з трьох компонентів, а саме: зшиваючого реагенту, фотоініціатора та, власне, полімера. Одним з важливих питань у синтезі таких композицій є сумісність полімеру і мономера. З попередніх досліджень відомо, що ізопренстирольний термоеластопласт (ІСТ-20) добре сумісний, зокрема, з тетраметилендиакрилатом (ТЕМДА), диметиловим ефіром етиленгліколю (ДМЕГ) і несумісний з монометакриловим ефіром етиленгліколю (МЕГ).

Для вивчення пошарової полімеризації були синтезовані композиції на основі ІСТ-20 з вмістом мономерів: ТЕМДА – $0{,}243\cdot10^{-3}$ моль/см^3, ДМЕГ – $0{,}239\cdot10^{-3}$ моль/см^3 і МЕГ – $0{,}375\cdot10^{-3}$ моль/см^3. Фотоініціатор 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон (кеталь) вводили у композицію з розчинника у кількості 5 % від маси мономера. Після видалення розчинника з плівок вирубували бруски завтовшки 2 мм, завширшки 5мм і завдовжки до 15 мм. Площа поперечного перерізу зразків була в межах (10±2) мм^2.

Досліджувані бруски твердого композиційного матеріалу опромінювали з торцевої сторони. Як джерело УФ-світла використали ультрафіолетовий випромінювач з дуговою ртутною лампою високого тиску, яка має найбільшу силу випромінювання в діапазоні 280–400 нм. Бокові грані бруска старанно захищали від світлового потоку чорним папером. Опромінювання здійснювали у вакуумній камері. В усіх експериментах досліджуваний зразок розташовували на однаковій віддалі від колби лампи (7 см). Енергетичну освітленість (175±5) Вт/м^2 на торцевій стороні взірця визначали і контролювали за допомогою приладу ДАУ-80. Від опромінених таким чином брусків відділяли, строго перпендикулярно до осі світлового потоку, зразки, завтовшки 1 мм. Щоб усунути вплив пост-полімеризації, зразки зразу ж після опромінення занурювали у розчинник. За допомогою приладу АДС-4М

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

аналізували та визначали кількість подвійних зв'язків (B_τ), які вступили в полімеризацію, та обчислювали ступінь перетворення подвійних зв'язків α ($\alpha = B_\tau/B_0$).

Як відомо, перш за все, поглинають світло молекули фотоініціатора, які рівномірно розподілені у товщині зразка. Це поглинання здійснюється всіма молекулами і при всіх зіткненнях однаково. Інтенсивність світла, яке потрапляє на кожен наступний елементарний шар бруска, зменшується в міру його поглинання фотоініціатором, і за рахунок розсіювання іншими інгредієнтами композиції.

Співвідношення поглинання світла (A), молярної концентрації (M) та товщини поглинального шару (l) описується законом Ламберта – Бера $A = eMl$, де $A = -\lg I/I_0$. Припускаємо, що весь комплекс чинників, які впливають на зміну інтенсивності світла (I/I_0), а саме: товщина зразка, поглинання світла, наявність непродуктивної (паразитної) частки в світловому потоці, розсіювання світла, доза опромінення тощо, пропорційно відображений у величині ступеня перетворення подвійних зв'язків. А логарифм цієї величини, взятий з оберненим знаком ($\lg B_\tau/B_0 = A = eMl$), є функцією відклику на фотоініційований хімічний процес, який відбувається в товщині поглинанального шару і характеризує, власне, величину поглинання світлового потоку або зміну оптичної густини матеріалу. На рис. 1 наведено співвідношення між величиною поглинання та товщиною поглинального шару. Незважаючи на різну сумісність полімер-мономерної системи, залежність величини поглинання від товщини плівки для всіх композицій має лінійний характер у межах l до 4–7 мм. Для більших товщин спостерігається відхилення від закону Ламберта – Бера.

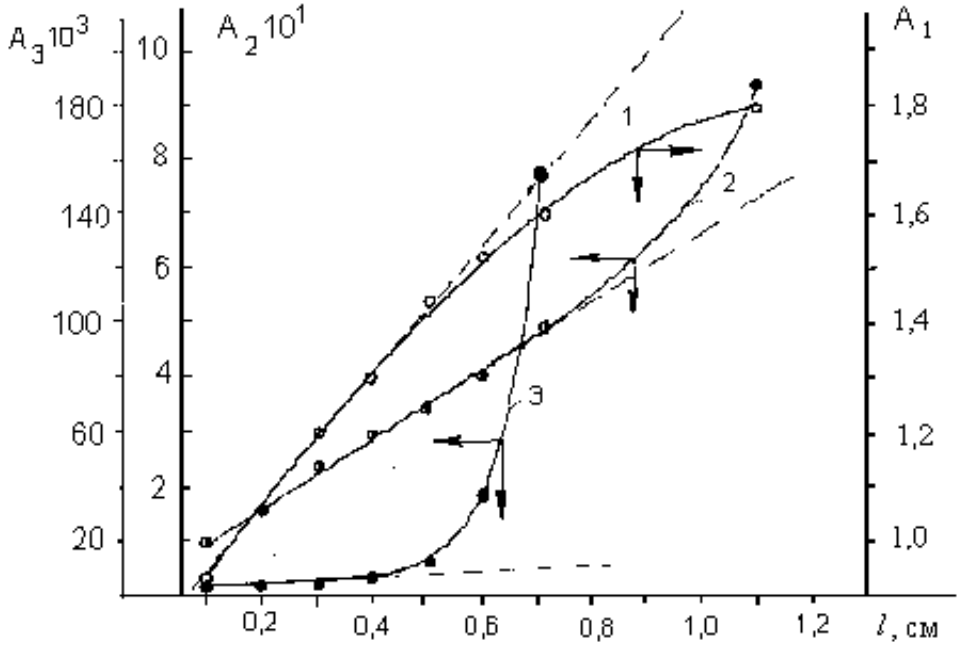

Рис. 1. Співвідношення між поглинанням A і товщиною поглинального шару l для композицій, які містили мономери:
1 – МЕГ; 2 – ДМЕГ; 3 – ТЕМДА

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Це явище можна пояснити структуруванням композиції під дією УФ-опромінення, яке супроводжується гелеутворенням. Слід зауважити, що для несумісної системи МЕГ – ІСТ-20 гелеутворення має локальний характер. Мономер полімеризується у вигляді краплинних включень в міжблочному просторі полімеру. Від'ємне відхилення від лінійності (рис. 1, крива1), тобто зменшення поглинання світла системою, пояснюється значним зниженням інтенсивності світлового потоку в глибинних шарах плівки (1 > 5 мм), що є наслідком сильного розсіювання світла гелевими асоціатами. Закономірне зменшення інтенсивності світла та відповідне збільшення оптичної густини в товстих плівках посилюється високими значеннями оптичної густини несумісної вихідної композиції. Очевидно, що за цією межею (за даних умов 1 > 5 мм) композиція складається з кількох фаз, а саме: рідкої – мономерної, частково структурованої – мономерної і полімерної.

Сумісні мономер-полімерні композиції (ДМЕГ – ІСТ-20 і ТЕМДА – ІСТ-20) характеризуються позитивним відхиленням від закону Ламберта – Бера (рис. 1, криві 2 і 3) для товщин плівок 1 > 5 – 7 мм.

Така уявна непідпорядкованість закону пояснюється переміщенням фронту полімеризації в глибинні шари плівки. Низькі значення оптичної густини вихідних композицій, велика доза опромінення Н – $5{,}25 \cdot 10^4$ Дж/м^2 є достатніми для здійснення ефективної полімеризації в шарах плівки до 4–7 мм. В цій товщині матеріалу відбувається полімеризація мономерів (ДМЕГ, ТЕМДА) з передачею ланцюга на полімерну основу. Як відомо, мономери ТЕМДА і ДМЕГ розташовуються, головним чином, в полістирольних блоках ІСТ-20, а також проникають у поліізопренові блоки. Внаслідок реакції утворюється однорідна, порівняно з композицією, структурована полімерна система, яка значно менше розсіює світловий потік, ніж асоційована гелева структура у несумісній композиції.

Деяка різниця в реакційній здатності двох зшиваючих реагентів ТЕМДА і ДМЕГ викликана кращою сумісністю першого мономера з полімером. Оптична густина вихідної композиції ТЕМДА – ІСТ-2О вища. Важливу роль у комплексі чинників, які визначають полімеризаційну здатність мономера, відіграє будова його молекули. Метил-радикали, котрі розташовані біля вуглецiв з подвійним зв'язком, деякою мірою, екранують доступ до ненасиченого вуглець-вуглецевого зв'язку, що, в результаті, призводить до зниження ступеня перетворення подвійних зв'язків у молекулах ДМЕГ.

Збільшення оптичної густини композиції за межею лінії фронту полімеризації вказує на присутність мономерної фази. На цій глибині в плівці ще відбувається полімеризація і в композиції є рідка фаза. Цей висновок підтверджує залежність величини поглинання від товщини плівки опроміненої іншими дозами світла (рис. 2).

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

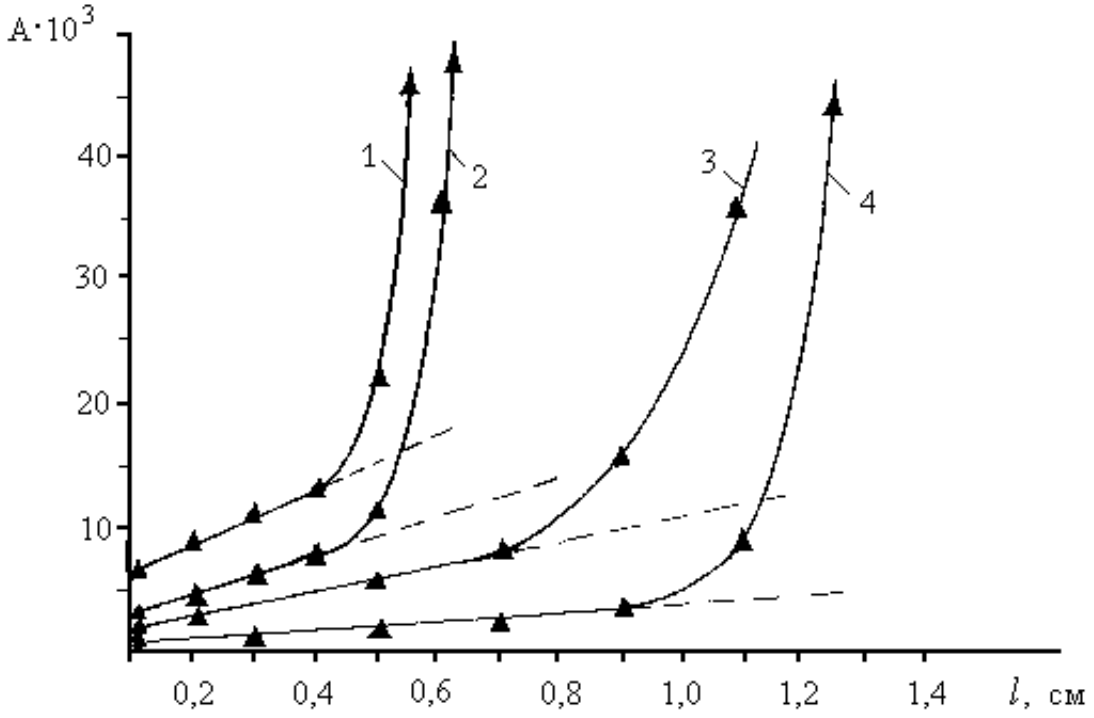

Рис. 2. Залежність величини поглинання композиції ІСТ-20 – ТЕМДА від товщини шару для різних доз опромінення $H \cdot 10^{-4}$, Дж/м^2: 1 – 3,15; 2 – 5,25; 3 – 10,50; 4 – 15,75

Із збільшенням дози опромінення відхилення від лінійного співвідношення між величинами поглинання і товщини плівки переміщується у глибинні шари. При збільшенні дози опромінення у п’ять разів – лінія фронту полімеризації мігрує від 4 до 9 мм у товщину плівки.

Зміна ступеня перетворення подвійних зв’язків у композиції задовільно відображає перебіг реакції фотоініційованої полімеризації в твердих композиціях при пошаровому аналізі плівок. Ділянки лінійних співвідношень між величинами А та l вказують на утворення однорідної полімерної структури у випадку сумісних композицій і гелевих асоціатів для несумісної полімер-мономерної композиції.

1. Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров / Пер. с англ. – М., 1988. 2. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. – М., 1976. 3. Романюк О.П. Кинетика фотоініційованої полімеризації в полімерних матрицях термоеластопластів: Автореф. дис. ...канд. хім. наук. – Львів, 1998.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua