

Таким чином, проведеними дослідженнями встановлено співвідношення основних параметрів оцінки технологічності CtP-системи за методикою опитування експертів, де вищий ранг отримали надійність роботи системи, апаратна сумісність і комплексність технологічного процесу. Запропоновано методику оцінки коефіцієнта технологічності CtP-системи для оцінювання ступеня її впливу на надійність процесу.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ СТР-СИСТЕМ

Методом анкетирования определено приоритетные параметры СtP-систем. Обоснован и рассчитан коэффициент их технологичности.

EFFICIENCY OF CTP-SYSTEMS

The questioning method defines priority parameters of CTP-systems. The factor of their adaptability to manufacture is proved and calculated.

Стаття надійшла 2.07.08

УДК 655.226+733:225.53

З. М. Сельменська

Українська академія друкарства

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ РІДКИХ ФОТОПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ПІД ДІЄЮ ЗОВНІШНЬОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ¹

Досліджуються особливості зміни структури фотополімеризаційноздатних матеріалів при накладанні магнітного поля методом рентгеноструктурного аналізу.

Вивчення впливу постійного магнітного поля (МП) на олігомерно-мономерні системи та вироби з них має великий практичний і теоретичний інтерес. Дослідження поведінки та зміни властивостей полімерів при дії МП розкриває перспективи широкого їх застосування не тільки в поліграфії, але й в інших галузях промисловості. Відомо, що з одного і того ж полімеру можна отримати матеріали з різними фізико-механічними властивостями тільки за рахунок зміни надмолекулярної структури. Практично це дозволяє в широких межах регулювати властивості полімерних матеріалів на рівні з отриманням нових полімерів.

Розрізняють два рівні структури полімерів — молекулярний і надмолекулярний. Молекулярна структура полімеру описує його хімічну будову, тобто склад і порядок зв'язку окремих атомів і груп у полімерній молекулі. Однак властивості сітчастих полімерів залежать не тільки від хімічної будови молекул полімеру, але й від просторового розміщення молекулярних ланцюгів, що

¹ Автор висловлює вдячність за допомогу в проведенні досліджень та інтерпретації результатів д-ру хім. наук Штемпелю В. І.

утворюють його. Надмолекулярна структура характеризує такі структурні утворення в полімерах, розміри яких значно перевищують розміри молекул. Термін «надмолекулярна структура» доволі розпливчастий (особливо для тримірних полімерів, в яких неможливо виділити окремі молекули) і може відноситися до найрізноманітніших за своєю природою утворень.

Для оцінки фазового стану структури одержано криві розсіювання рентгенівських променів під великими кутами (рентгенівські дифрактограми) зразків рідких фотополімеризаційноздатних композицій (РФК) на стадії до і після полімеризації.

Дослідження структурної організації (на молекулярному рівні) фотополімеризаційноздатних композицій проводили методом розсіювання рентгенівських променів під великими кутами з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07 ($Cu\ \kappa_{\alpha}$ — випромінювання, монохроматизоване Ni-фільтром, положення досліджуваних зразків відносно первинного рентгенівського променя відбувалося за методом Дебая-Шерера — «на провіт»).

Визначення міжплощинної відстані в кристалітах полімерів, здатних до полімеризації, проводили за рівнянням Вульфа-Брегга [1]:

$$n\lambda = 2d \sin(\Theta_{\max}), \quad (1)$$

де λ — довжина хвилі характеристичного випромінювання анода рентгенівської трубки ($\lambda_{CuK\alpha} \approx 1,54 \text{ \AA}$); Θ_{\max} — кутове положення дифракційного максимуму, який є відбиттям від кристалічних площин з даною величиною відстані між ними; n — порядок відбиття ($n = 1, 2, 3, \dots$), величина якого для полімерів, як правило, дорівнює 1.

Відносний ступінь кристалічності ($X_{кр}$) у полімерах визначали методом Метьюза [2]:

$$X_{кр} = Q_{кр} / (Q_{кр} + Q_{ам}), \quad (2)$$

де $(Q_{кр} + Q_{ам})$ — площа під всією дифракційною кривою полімеру (за вирахуванням фонового розсіювання колімаційною системою) в кутовому інтервалі $2\Theta_1$ — $2\Theta_2$, де знаходиться основна дифракційна картина полімеру; $Q_{кр}$ — площа під дифракційними максимумами, які характеризують кристалічну структуру полімеру, за вирахуванням внеску в дифракційну картину аморфної частини полімеру — $Q_{ам}$ «аморфне гало».

Розмір кристалітів (ξ) оцінювали за формулою Шерера [2, 3]:

$$\xi = \lambda / \beta \cos(\Theta_{\max}), \quad (3)$$

де β — кутове розширення дифракційного максимуму на половині його висоти.

Похибка у визначенні міжплощинної відстані (d) не перевищувала 1%, а при визначенні $X_{кр}$ і ξ — 3 %.

Структурна організація (на молекулярному рівні) композицій досліджувалася методом малокутового розсіювання рентгенівських променів з використанням камери КРМ-1 (CuK_{α} — випромінювання, монохроматизоване

Ni-фільтром, щільна колімація первинного рентгенівського променя проводилася за методом Краткі [3, 5]. Експериментальні криві розсіювання нормувалися на величину розсіювального об'єму зразків і їх послаблювальної здатності первинного рентгенівського променя за вирахуванням фонового розсіювання колімаційною системою. Усі експерименти виконувалися в режимі автоматичного пошарового сканування. Об'єктами було вибрано РФК на основі олігоефіракрилатів — 1к та олігоепоксиакрилатів — 2к. Обробку РФК здійснювали в постійному МП з напруженістю 0,5 Тл.

Отримані дані показали, що при проведенні фотохімічної ініційованої полімеризації в зразках фотозатверділих матеріалів (ФЗМ) на основі РФК 1к і 2к, які попередньо перебували під впливом МП, утворюються елементи кристалічної структури, тобто елементи надмолекулярної структури. У зв'язку з тим досліджувався мікрогетерогенний стан (надмолекулярна структура) РФК (вихідні і модифіковані МП) на стадії переходу «рідка фотополімеризаційноздатна композиція — фотозатверділий матеріал». Для всіх РФК незалежно від того, були вони під впливом МП або ні, на дифрактограмі спостерігався один головний дифракційний максимум — «аморфне гало» ($2\theta \cong 20^\circ$), що свідчить про існування в об'ємі РФК ближнього структурного упорядкування молекулярних ланцюгів, тобто про їхню аморфність.

Аналіз рентгенівських дифрактограм показує, що фазовий стан попередньо модифікованих МП РФК, може змінюватися в процесі їх полімеризації. Так, зразки ФЗМ на основі композиції 2к незалежно від того, зазнавала вона впливу МП чи ні, є аморфними (рис. 1), а виходячи з кутового положення «аморфного гало», стає очевидним, що МП обумовлює збільшення відстані між молекулярними шарами ($d=4,41 \text{ \AA}$) порівняно з вихідним зразком ($d=4,23 \text{ \AA}$). Водночас на дифрактограмі ФЗМ з композиції РФК 1к (рис. 2), обробленої МП,

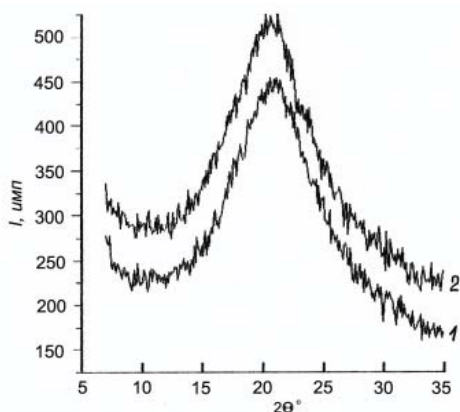


Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків ФЗМ на основі РФК 2к до (1) і після (2) магнітної обробки

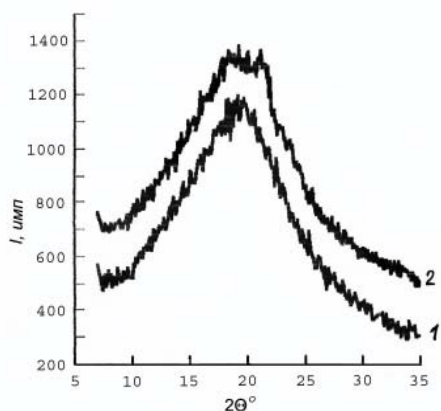


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків ФЗМ на основі РФК 1к до (1) і після (2) магнітної обробки

на фоні «аморфного гало» спостерігається два малоінтенсивних дифракційних максимуми, що підтверджує наявність в об'ємі композиції елементів дальнього структурного упорядкування — кристалічної фази ($X_{кр} \cong 9\%$). На відміну від цього зразка вихідний зразок з цієї ж композиції характеризується присутністю на дифрактограмі (рис. 2, крива 1) лише одного головного дифракційного максимуму ($2\theta \cong 19,4^\circ$), що свідчить про аморфний стан його структури. На дифрактограмі зразка ФЗМ з композиції РФК 1к, обробленого МП, наявний і малоінтенсивний максимум у кутовій області $2\theta \cong 23,6^\circ$. Відносно чітка форма другого кристалічного дифракційного максимуму ($2\theta \cong 18,3^\circ$) даного зразка дозволила визначити розміри кристалітів — $\xi \cong 70 \text{ \AA}$ (рис. 2).

Як свідчить характер малокутового розсіювання рентгенівських променів (відсутність на кривій розсіювання інтерференційного максимуму і, практично, незмінна інтенсивність розсіювання в кутовому інтервалі $2\theta \cong 40\text{--}200^\circ$), для РФК 2к (рис. 3а) властивий однорідний розподіл електронної густини, тобто гомогенний характер розподілу молекулярних ланцюгів у своєму об'ємі, що вказує на відсутність елементів надмолекулярної структури. Одночасно наявність малоінтенсивного дифузного інтерференційного максимуму ($2\theta \cong 220^\circ$) на кривій малокутового розсіювання рентгенівських променів модифікованої МП РФК 2к свідчить про існування в об'ємі цього зразка просторової макрогратки елементів надмолекулярної структури, великий період (L) якої становить 24 \AA (його визначали за рівнянням Вульфа-Брегга [4, 5]). Великий період просторової макрогратки середню відстань між центрами двох найближчих сусідніх надмолекулярних утворень і, відповідно, величину самих надмолекулярних утворень, оскільки їх розмір може бути меншим або рівним з величиною L . Надмолекулярна структура РФК 2к, як свідчить чіткий прояв максимуму розсіювання на рентгенограмі (рис. 3а, крива 2), є аморфною і має агрегативний характер надмолекулярних утворень, які практично однорідні за розміром доменів.

УФ-опромінення зразків на основі РФК 2к — вихідного і обробленого МП — не спричиняє зміну їх фазового і структурного стану, про що свідчать криві розсіювання рентгенівських променів зразками ФЗМ цієї композиції (рис. 3б). Разом з тим спостерігається відсутність інтерференційного максимуму на кривій розсіювання вихідного зразка і його прояв ($2\theta \cong 240^\circ$) на кривій розсіювання модифікованого зразка, тоді як розмір просторової макрогратки його доменів залишається без змін ($L \approx 22 \text{ \AA}$). Характер зміни інтенсивності розсіювання в кутовій області $2\theta \cong 40\text{--}200^\circ$ на кривих вихідного і модифікованого МП зразків ФЗМ свідчить про існування в їхньому об'ємі малої кількості (судячи по величині інтенсивності) неупорядкованих у просторі полідисперсних за розміром мікрообластей гетерогенності. Можливо, природа цих областей є дисперсійною, оскільки РФК багатоконпонентна і може бути термодинамічна несумісність деяких її компонентів.

Крива малокутового розсіювання рентгенівських променів вихідного зразка РФК 1к характеризує наявність гомогенної структури (рис. 4а, крива 1). Водночас на кривій розсіювання обробленого МП зразка РФК 1к наявний прояв інтерференційного максимуму ($2\Theta \cong 200^\circ$), що вказує на існування в його об'ємі просторової ґратки асоціатів ($L \approx 23 \text{ \AA}$), утворених під дією МП. Утворені елементи кристалічної структури в процесі фотоініційованої полімеризації зразків РФК 1к фіксуються. Про це свідчить зміна прояву інтерференційного максимуму на кривій розсіювання цього зразка (рис. 4б, крива 2), кутове положення якого знаходиться в межах ($2\Theta \cong 225^\circ$). Розмір просторової макроґратки та доменів залишається без зміни ($L \approx 23 \text{ \AA}$).

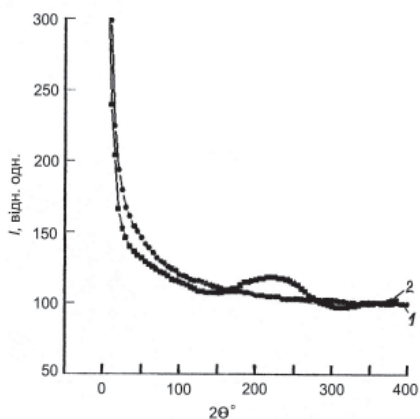


Рис. 3а. Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками РФК 2к до (1) і після (2) магнітної обробки

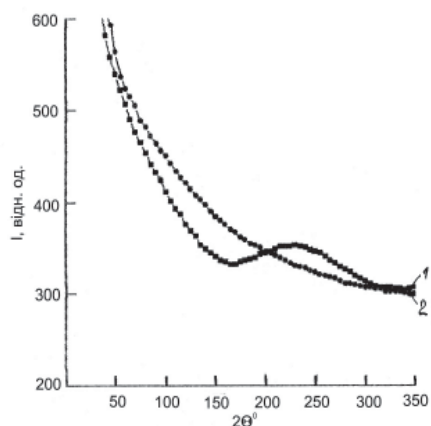


Рис. 3б. Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками ФЗМ на основі РФК 2к до (1) і після (2) магнітної обробки

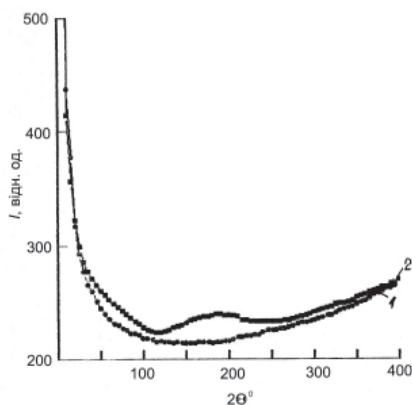


Рис. 4а. Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками РФК 1к до (1) і після (2) магнітної обробки

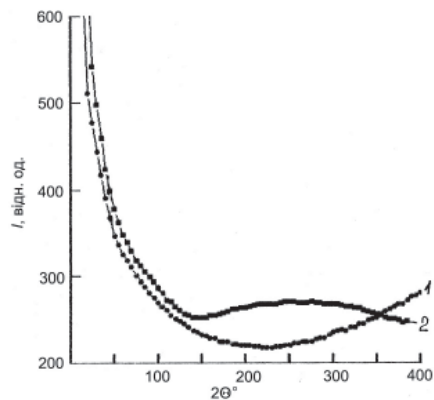


Рис. 4б. Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками ФЗМ на основі РФК 1к до (1) і після (2) магнітної обробки

З аналізу одержаних результатів про механізм впливу зовнішнього магнітного поля на процеси формування структурної організації в полімерних системах випливають наступні висновки.

Відомо, що в молекулярному ланцюгу кожної органічної сполуки, якими і є полімери, існують групи різнойменних атомів, ковалентно сполучених між собою, з неоднорідним розподілом між ними електронної густини, тобто вони є полярними. Полярні групи атомів у молекулярному ланцюгу являють собою електричні диполі. Внаслідок теплового руху атомів і в цілому молекул диполі є рухомими і під дією МП (сили Лоренца) можуть змінювати своє попереднє положення. До того ж може змінюватись і положення (переорієнтація) близьких до полярних груп фрагментів молекулярного ланцюга. Оскільки в молекулярному ланцюзі таких полярних груп багато, то можлива переорієнтація всього ланцюга. Переорієнтація молекулярних ланцюгів або їх фрагментів може відбуватись у різних напрямках, тому в об'ємі полімеру можуть виникати області мікрогетерогенності, тобто елементи надмолекулярної структури. Природно, що під дією зовнішнього МП переорієнтація макромолекул і самих молекул є інтенсивнішою за рахунок руху полярних груп і відбувається з більшою швидкістю в РФК, ніж у ФЗМ.

У молекулярних ланцюгах досліджуваних РФК основними полярними групами є акрилатні — $O-C=O$ — групи, переорієнтація яких під дією МП разом з оточуючими фрагментами молекулярних ланцюгів викликає утворення їх асоціатів (доменів, кластерів і т. ін.).

Таким чином, рентгеноструктурний аналіз РФК і ФЗМ показав, що внаслідок дії МП на РФК зменшується параметр міжплощинної відстані і, відповідно, збільшується відносна рентгенівська ступінь кристалічності. Це свідчить про сприятливе поєднання процесів перебудови й упорядкування структури полімеру і підтверджує висунуту робочу гіпотезу механізму впливу МП на олігомерно-мономерні системи [6]. У результаті магнітної обробки РФК відбуваються лише зміни в молекулярній організації на різних рівнях, а не хімічні зміни в матеріалі, що підтверджується результатами ІЧ-спектроскопії [6]. Отже, проведені дослідження якісно підтверджують орієнтаційний механізм впливу МП на полімерні композиційні матеріали, що надає додаткові можливості в регулюванні експлуатаційними властивостями полімерних матеріалів і виробів з них.

1. Гинье А. Рентгенография кристаллов / А. Гинье. — М., 1961. 2. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел / А. И. Китайгородский. — М., 1961. 3. Мартынов М. А. Рентгенография полимеров / М. А. Мартынов, К. А. Вылежанина. — Л., 1972. 4. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллитов / Л. И. Миркин. — М., 1961. 5. Миркин Л. И. Рентгеноструктурный анализ. Идентифицирование рентгенограмм: Справочное руководство / Л. И. Миркин. — М., 1981. 6. Сельменська З. М. Вплив постійного магнітного поля на кінетику перетворень «рідкий фотополімеризаційноздатний матеріал — фотозатверджений матеріал» / З. М. Сельменська, Т. І. Онищенко, В. О. Дудяк // Наукові записки. — 2002. — Вип. 5. С. 56–58.

FEATURES OF FORMING OF STRUCTURE OF LIQUID FOTOPOLIMERNYH MATERIALS UNDER ACTION OF THE EXTERNAL MAGNETIC FIELD

The features of change of structure of fotopoli-merizatsiynozdatnih materials at imposition of the magnetic field by the method of rentgenostrouctournogo analysis are explored.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЖИДКИХ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Исследуются особенности изменения структуры фотополимеризационно-способных материалов при наложении магнитного поля методом рентгено-структурного анализа.

Стаття надійшла 15.10.08

УДК 655.34+004.42+655.531

С. О. Войтенко

Українська академія друкарства

АНАЛІЗ ДЕЯКИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ВИСОКОЯКІСНОГО ОФСЕТНОГО ПАПЕРУ, ПРИЗНАЧЕНОГО ДЛЯ АКЦИДЕНТНОЇ ПРОДУКЦІЇ¹

За допомогою статистичних методів SPC перевірено відповідність основних властивостей офсетного паперу нормативним вимогам.

Технологічні параметри (табл. 1) досліджувалися в паперовій лабораторії за вимогами стандартів ISO 536:1995 «Визначення граматири», ISO 534:1988 «Визначення товщини», ISO 287:1985 «Визначення вмісту вологості». Для вивчення граматири і товщини паперу з кожного виготовленого рулону вирізали смужку довжиною, рівною ширині рулону, і висотою близько 1 м, яку піддавали акліматизації при температурі $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ і відносній вологості $50\% \pm 2\%$ (відповідно до норми ISO 187 «Нормалізовані умови акліматизації проб»). Після акліматизації в тих самих умовах зі смужки вирізали десять зразків розміром 100×100 мм.

Граматиру ($\text{г}/\text{м}^2$) визначали за формулою

$$G = \frac{10\,000 \times m}{A}, \quad (1)$$

де m — маса досліджуваного зразка (середня арифметична з десяти аркушів), г; A — поверхня аркуша, см^2 .

¹ Робота виконана під керівництвом д-ра техн. наук, проф. Лазаренка Е. Т., д-ра техн. наук, проф. Мервінського Р. І., Dr-Inz. Якучевича С.