

РОЗПОДІЛ СВІТЛА ЯК ФАКТОР ВПЛИВУ НА ПЕРЕБІГ ПОШАРОВОЇ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ОЛІГОЕФІРАКРИЛАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ, НАПОВНЕНИХ КРЕМНЕЗЕМОМ

Д.Л. Старокадомський

Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164
e-mail: ruspolymer@ua.fm

Розглянуто вплив високодисперсних кремнеземів на процес пошарового фотоотвердіння олігоефіракрилатів. Встановлено, що введення кремнеземів, не змінюючи пошарового характеру фотоотвердіння, зменшує граничну товщину отвердіння й сповільнює швидкість процесу. Наповнення змінює форму отверділої області при полімеризації товстих шарів в обмежених об'ємах, що пояснюється нерівномірністю розподілу світла в наповненій композиції. На основі експериментальних даних запропоновано модель специфічного світлорозподілу в наповненій кремнеземами композиції.

The influence of the high disperse silicas on the layer-going photopolymerisation process of olygoesteracrylates is considered. It was found that filling with silica does not change the layer-going character of photohardening but decreases the rate of the process and extreme thickness of the hardened layer. The filling changes the form of the hardening region at polymerization of thick layers of composites what may be explained by especial light-distribution in the filled composition. The experiment-based model of specific light-distribution in the filled composition is proposed.

Вступ

Поняття про пошарову фотополімеризацію (ФП) було введено для ненаповнених композицій [1-3]. Згідно з [1], пошаровий характер фотополімеризації відповідає послідовному утворенню полімера вглиб по товщині отвердіваючого шару під дією УФ-опромінення, обумовлений падінням інтенсивності світлового потоку. Процес ФП відбувається фронтально вглиб композиції в напрямі градієнта освітленості. Форма фронту полімеризації і закономірності його руху визначаються розподілом інтенсивності світла в композиції [2]. При цьому наповнені світлоотвердіваючі системи практично не розглядалися. Разом з тим, відомо [4-11], що наповнювач здатний істотно змінювати характер фотополімеризації. З урахуванням прогресуючої тенденції використання наповнених фотополімерів в техніці [4], електроніці [5], стоматології [6-11], актуальною проблемою залишається вивчення механізму ФП наповнених олігомерних композицій.

Метою роботи є виявлення механізму перетворень світлотвердіючих композицій (СК) після їх наповнення кремнеземом. Введення наповнювача може спричинити відхилення від пошаровості процесу, нерівномірність отвердіння чи зміну форми отверділих зразків або швидкості пошарової полімеризації тощо.

З цією метою було проведено ряд дослідів над зразками однакових за складом полімерної фази ненаповнених і наповнених СК. Очевидно, що розподіл світла в певному об'ємі композиції буде пов'язаний з геометричною формою цього об'єму (безмежний шар, куля, циліндр, порожнина неправильної форми тощо) і з природою поверхні, що обмежує об'єм (прозора, чорна, напівпрозора, дзеркальна). Надалі, для досліджень обирається циліндричний об'єм, в якому відкритою є лише верхня опромінювана поверхня. Така форма моделює порожнини, які зустрічаються в практиці застосування наповнених СК (пломбування в стоматології, заповнення порожнин в мікроелектроніці, оптиці).

Експериментальна частина

Використовували: олігомер ОКМ-2 (α, ω -біс-(метакрилоксиетиленокси-карбонілокси)етиленоксиетилен), далі - ОКМ; олігомер ТГМ-3 (α, ω -диметакрилат-триетиленгліколь); олігомер біс-ГМА (гліцидилметакрилат бісфенолу А) – усі олігомери виробництва Росії, м. Дзержинськ, ФГУП “НИИ Полимеров”; фотоініціатор диметилкетальбензил (ДКБ) – виробництва Швейцарії, “Ciba”; високодисперсні кремнеземи (аеросили) А-100, А-175, А-300, А-455 виробництва України, Калуського ДЕЗ (кремнеземи додатково прожарювались 1 год. при 400°C); високонаповнений пломбувальний матеріал Composite, виробництва України, “Оксомат-АН”.

УФ-полімеризацію здійснювали під дією опромінення фотополімеризатора "Сакура" ($\lambda=300-500$ нм) на протязі 0,5-90 хв. Дослідження пошарового процесу фотополімеризації виконували сенситометричним методом; товщину отверділого шару вимірювали за допомогою мікрометра по центральній вісі зразка. Зміну форми отверділого зразка визначали за допомогою мікрометра, лінійки або візуально.

Дослідні композиції містили олігомери ОКМ, біс-ГМА, ТГМ-3 та фотоініціатор ДКБ у кількості 0,6% мас. Олігомерна фаза наповнювалась кремнеземами (5-25% мас.); використано також матеріал Composite, який містив кремнезем та кварцове скло.

Опромінювана композиція знаходилася у вертикальних циліндричних трубках різної висоти (2-20 мм) та діаметру (5-10 мм), які відрізнялися оптичними властивостями стінок:

- чорні трубки (гумові та поліетиленові), в яких світло падає лише зверху на опромінювану поверхню композиції паралельно бічній поверхні трубки;
- УФ-прозорі (кварцові) трубки, де опромінення надходить з усіх боків, окрім підкладки (для тіксотропних високонаповнених композицій полімеризація здійснюється у відкритому вигляді);
- дзеркальні трубки (стінки оброблені гладенькою алюмінієвою фольгою), в яких світло надходить лише з опромінюваної поверхні.

Результати та їхнє обговорення

Полімеризація в непрозорих (чорних) трубках. Фотополімер нарощувався пошарово (за час опромінення Δt утворювався новий шар Δh). Високонаповнені композиції (10% мас. кремнезему і вище) утворювали заполімеризовану область у формі параболоїду або зрізаного конуса, що звужується у глибину композиції і межує з неотверділою масою; на початковій стадії процесу конусність може не проявлятися. Характерно, що відповідні ненаповнені або низьконаповнені фотополімерні композиції майже повністю позбавлені конусності (параболічності), утворюючи полімеризований шар у формі циліндра.

Введення наповнювачів та збільшення їх концентрації викликає значне зменшення висоти заполімеризованого прошарку h_{gr} і різке уповільнення швидкості пошарового нарощування фотополімера. Наприклад, композиція ОКМ-0,6% ДКБ за 0,5 хв. отвердівала

вглиб на 4-5 мм, а за 30 хв. – на 16 мм (рис. 1); композиція біс-ГМА-0,6% ДКБ за 0,5 хв. отвердівала на 3-4 мм, а за 30 хв – на 13 мм. Після наповнення кремнеземом А-300 у кількості 20%, обидві композиції отвердівали на 2-4 мм лише після 5 хв. опромінення.

При 30-хвилинному опроміненні, композиції на основі олігомера ОКМ отвердівали на 5 мм, а композиції на основі біс-ГМА – на 3,5 мм, й подальше опромінення не змінювало товщини шару в цих випадках. Композиції, наповнені кремнеземом А-455, дають ще меншу граничну товщину $h_{гр}$ отверділого шару (рис. 1), з якого видно, що гальмування пошарового процесу ФП прямо залежить від величини питомої поверхні кремнезему.

При отвердінні з доступом бічного освітлення (в прозорих трубках та у відкритому вигляді), відбувається пошарове утворення полімерної маси приблизно однакової товщини h зверху і з боків. При певних розмірах зразка (як правило, діаметром та висотою 5 ± 1 мм) всередині композиту залишається неполімеризована область, розмір якої не змінюється при подальшому опроміненні.

Подібним чином, але значно швидше і з більшою граничною товщиною фотополімера $h_{гр}$ отвердівають й ненаповнені композиції [12]. Наприклад, в нашому випадку ненаповнені композиції ОКМ-ДКБ, біс-ГМА-ДКБ, ТГМ-3-ДКБ отвердівають на протязі 0,5 хв на глибину до 15 мм у прозорих трубках (і до 7 мм в чорних трубках); збільшення часу отвердіння до 5-10 хв. призводить до помітного збільшення глибини отвердіння. Після наповнення вказаних композицій 15% мас. кремнезему А-300, полімерний шар товщиною 4 мм утворюється при опроміненні протягом не менш як 5 хв.; за межами цього шару (при отвердінні у прозорих трубках чи у відкритому вигляді) зберігається велика внутрішня неполімеризована область, радіус якої звужується на 1-2 мм при збільшенні часу опромінення до 20-30 хв. і не змінюється при подальшому опроміненні. Отвердіння олігоєфіракрилатних композицій, наповнених 30% мас. кремнеземом А-175 та 40% мас. кварцовим склом (матеріал Composite), дає полімерний шар максимальною товщиною 3 мм.

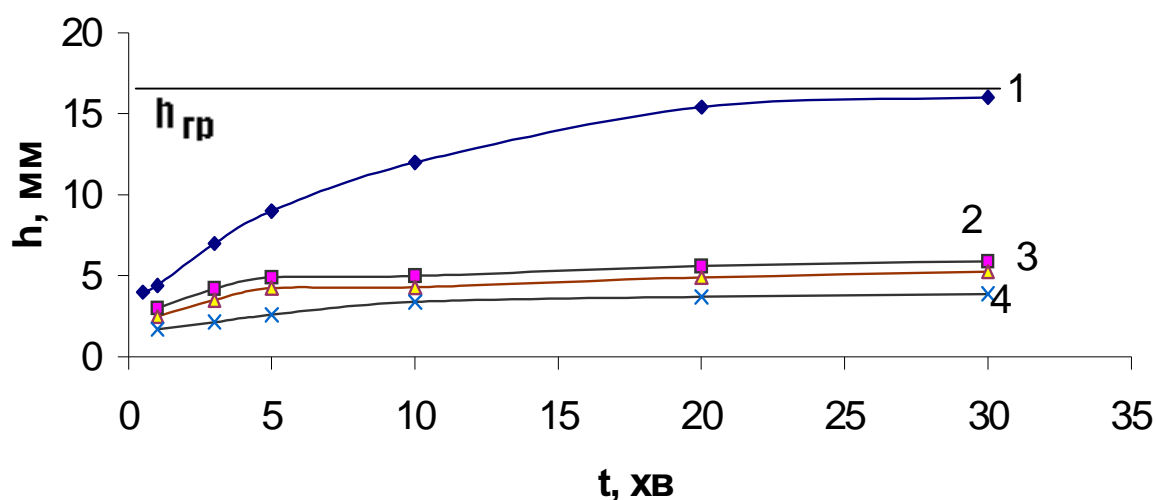


Рис. 1. Залежності товщини отверділого шару h композиції від часу опромінення t ненаповненої композиції складу ОКМ+0,6% ДКБ (1) та композицій, що містять 20% кремнезему А-100 (2), А-300 (3) та А-455 (4).

На основі одержаних результатів можна дійти висновку, що отвердіння композицій, наповнених кремнеземами, а також сумішами кремнезем-дисперсне скло (пломбувальний матеріал Somposite) в цілому здійснюється за механізмом пошарової фотополімеризації, хоча існують певні відмінності від ненаповнених аналогів. Оскільки процес ФП і для наповнених композицій здійснюється пошарово, то для кожного наповненого фотополімера існує своя характеристична гранична товщина отвердіння $h_{гр}$ (рис. 1), яка досягається при певному граничному часі опромінення $t_{гр}$ і вже більше не зростає при $t > t_{гр}$. За сталих умов отвердіння, характеристики $h_{гр}$, $t_{гр}$ можуть стати характеристичними показниками індивідуальних наповнених фотополімерних композитів.

Особливості пошарового отвердіння (гальмування процесу ФП, зміна форми отверділого зразка тощо) наповнених кремнеземом олігоєфіракрилатних композицій можна пояснити за допомогою моделі специфічного світлорозподілу в наповненій композиції. Суть її полягає в тому, що хід пошарової фотополімеризації наповненої композиції визначається специфікою розподілу інтенсивності світла в об'ємі композиції. Приймаються наступні допущення: а) полімеризація відбувається за мікрогетерогенним механізмом [13, 14]; б) наповнена композиція є двофазною системою; в) падіння світла відбувається лише зверху, а усі стінки порожнини (комірки) є абсолютно чорними.

Первинні частинки кремнеземів являють собою кульки діаметром 5-50 нм [15, 16], які створюють агрегати ($d=100-500$ нм) та розпушені агломерати ($d > 1$ мкм). Згідно [16-18], при достатньо низькому наповненні, композиція є вільнодисперсною системою, у якій дисперсна фаза складатиметься з окремих роз'єднаних первинних частинок або їхніх малих агрегатів.

При падінні променя світла на опромінювану поверхню дисперсної системи відбуваються: проходження світла через систему; розсіяння світла частинками кремнезему (релеєвське [19] та дифракційне [20, 21]); відбиття світла; заломлення світла; поглинання світла наповненою системою. Як відомо [21], роз'єднані малі частинки, наприклад первісні частинки та малі агрегати кремнезему, спричиняють лише розсіяння світла ($d < \lambda$). Частинки розміром $d > \lambda$ (агрегати), крім того, відбивають світло. При достатньо великій концентрації дисперсних частинок відбиття і розсіяння світла є багаторазовим [19, 21].

Припустимо, що об'єм V композиції вміщено у циліндричну комірку і рівномірно опромінюється УФ-світлом ($\lambda=340-360$ нм) інтенсивністю I в напрямі, паралельному стінкам комірки (рис. 2). При малих концентраціях C (до 5% кремнезему) загальна інтенсивність світла $I(C)$ в об'ємі V спадатиме із зростанням C внаслідок поглинання та розсіяння (фіктивне поглинання за [21]). Це веде до посилення екранування верхніми шарами нижчих, чим і пояснюється гальмування (рис. 1) пошарової фотополімеризації.

Як відомо, у дисперсній системі частинка розміром $d < \lambda$ розсіює світло з довжиною хвилі λ в усіх напрямках, але з перевагою в напрямі 0 та 180° з напрямом падаючого променя [21]. Тому, при малих концентраціях вихід розсіяного світла у чорні стінки комірки (через бічну поверхню об'єму V) буде незначним, як і різниця в освітленні різних зон, розміщених на однаковій глибині (рис. 2, а). У зв'язку з цим інтенсивність світла в пристінних шарах є достатньою для їх отвердіння.

Розподіл світла залежить також від ступеня агрегації частинок, яка змінює характер і інтенсивність процесів розсіяння, відбиття, поглинання. При подальшому збільшенні концентрації (вище 5% кремнезему), виникає і прогресує багаторазовість розсіяння і відбиття світла, внаслідок чого поглиблюється різниця в освітленні серединних і пристінних (біля стінок комірки) зон об'єму V (відповідно ділянки M і N на рис. 2, г; рух розсіяного світла показаний стрілками). Зона пристінного (бокового) затемнення ширшає вглиб композиції внаслідок загального зниження освітленості згори донизу, завдяки зростаючому поглинанню світла системою.

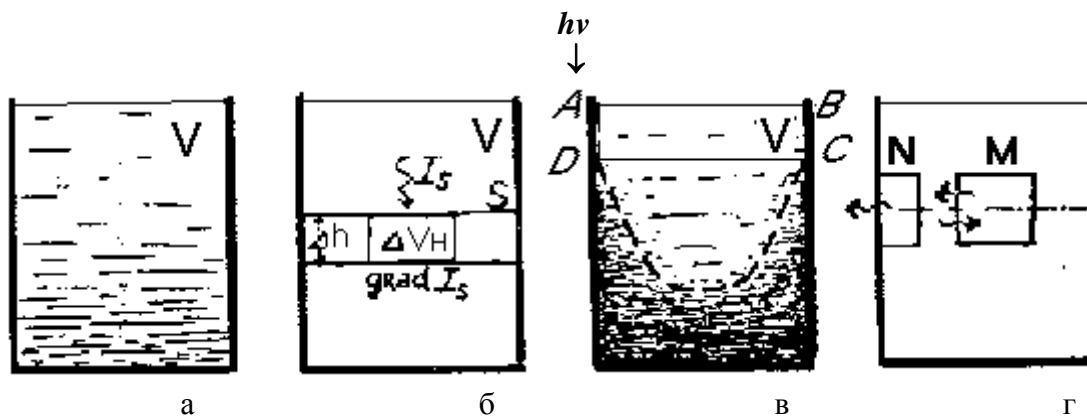


Рис. 2. Схема розподілу та дії УФ-світла (при падінні його лише зверху) в ненаповненій (а, б) та наповненій (в, г) композиціях.

При отвердінні в чорних трубках, звуження отверділого шару вглиб композиції з утворенням полімерного конуса або параболоїда (рис. 2, в) обумовлене падінням вглибину композиції інтенсивності світла в пристінних шарах, внаслідок чого неполімеризована зона розширюється вглиб композиції. Такий розподіл світла створює в наповненій композиції “світловий параболоїд”, що й пояснює форму отверділих зразків, а також ефектом лінзи, при якому утворений отверділий верхній шар конічної форми формує світло в напрямку звуження конуса.

При полімеризації у прозорих трубках та у відкритому вигляді пошаровість процесу ФП призводить до всебічного отвердіння композиту, а екранування зовнішніми шарами внутрішніх обумовлює появу внутрішньої неполімеризованої області.

З метою підтвердження цих міркувань був проведений спеціальний дослід з отвердінням в дзеркальних трубках. Якщо неотвердіння пристінних шарів є наслідком поглинання світла чорними стінками, то покриття їх дзеркальним шаром повинно призводити до отвердіння пристінних областей, подібно до того, як це має місце в прозорих трубках. Дійсно, при отвердінні в дзеркальних трубках спостерігався саме такий ефект: полімеризована область щільно прилягає до дзеркальних стінок.

Висновки

Експериментально показано, що наповнення композиції знижує швидкість пошарового отвердіння, при цьому форма отверділої області змінюється завдяки специфічному розподілу світла в наповненій композиції. Встановлено існування характеристичних для кожної композиції кута конусності, граничного часу та граничної товщини отвердіння. Запропонована модель специфічного світлорозподілу в наповненій композиції, на основі якої зформовані уявлення про особливості пошарової фотополімеризації товстих шарів наповненої композиції в об'ємах, обмежених стінками різної світлопроникності. Вказана модель підтверджена відповідними експериментами з отвердіння композицій в порожнинах різної світлопроникності, за допомогою яких встановлені закономірності розподілу інтенсивності світла в наповненій композиції і особливості пошарової фотополімеризації наповнених композицій.

Література

1. Маслюк А.Ф., Храновский В.А. Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров. – Киев: Наук. думка, 1989. - 192 с.
2. Грищенко В.К., Маслюк А.Ф., Гудзера С.С. Жидкие фотополімеризуючі композиції.- Киев: Наук. думка, 1985. – 172 с.

3. Храновський В.О. Спектроскопія фототвердіння полімеризаційноздатних олігомерів// Матеріали 8 конф. з високомол. сполук. - Київ, 1996. - С.229.
4. Decker C., Zahouily K., Keller L. Ultrafast synthesis of bentonite-acrylate nanocomposite materials by UV-radiation curing// J. Mater. Sci. – 2002. – V.37. – P.4831-4838.
5. Baikerikar K.K. Scranton A.B. Photopolymerizable liquid encapsulants for microelectronic devices// Polymer. – 2001. – V.42, N2. – P.431-441.
6. Старокадомский Д.Л., Соловьева Т.Н. О влиянии кремнийоксидных наполнителей на фотоотверждение композиций на основе акриловых мономеров и олигомеров// Журн. прикл. химии. – 2002. – Т.75, №1. – С.138-141.
7. Борисенко А.В., Неспрядько В.П. Композиционные пломбирочные и облицовочные материалы. - Киев: Книга-Плюс, 2001. – 200 с.
8. Макеева И.М. Восстановление зубов светоотверждаемыми композитными материалами. - Москва: ОАО Стоматология, 1997. – 72 с.
9. Bland M.H., Peppas N.A. Photopolymerized multifunctional (meth)acrylates as model polymers for dental applications// Biomaterials. - 1996. - V.17, N11. - P.1109-1114.
10. Винниченко Ю. Результаты сравнительной оценки устойчивости адгезионных систем световой полимеризации к растворению во влажной среде// Новое в стоматологии. – 2000. - №10(90). – С.19-21.
11. Лагутин С.А. Сравнительная характеристика физико-химических свойств и клинических возможностей фотополимерных материалов типа "Оксомат"// Дентарт. – 1995. - №1. - С.15-20.
12. Мервинский Р.И., Заморский М.К., Китык И.В. Оптико-спектральные исследования фотополимерных материалов на основе олигокарбонатметакрилатов// Журн. прикл. спектроскопии. – 1993. – Т.59, №5-6. – С.563-569.
13. Усманов С.М., Сивергин Ю.М., Монаков Ю.Б. Изменение структуры полимера в процессе полимеризации олигоэфиракрилата// Высокомол. соед. – Сер.А. - 1999. - Т.41, №3. - С.474-479.
14. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые полиакрилаты. – М.: Химия, 1995. - 276 с.
15. DEGUSSA. Basic characteristics of AEROSIL// Technical Bulletin Pigments. – 2001. – N11. - 80 p.
16. Химия поверхности кремнезема. - В 2 ч./ Под ред. А.А. Чуйко. – Киев, 2001. - 1236 с
17. Гузенко Н.В., Пахлов Е.М., Липковская Н.А., Воронин Е.Ф. Адсорбционное модифицирование высокодисперсного кремнезема поливинилпирролидоном// Журн. прикл. химии. – 2001, Т.74, №12. – С.1957-1962.
18. Гончарук Е.В. Паховчишин С.В., Зарко В.И., Гунько В.М. Свойства водных суспензий высокодисперсного кремнезема в присутствии поливинилпирролидона// Коллоидн. журнал. – 2001. - Т.63, №3. – С.313-319.
19. Борен К., Хаффмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. – М.: Мир, 1986. – 664 с.
20. Исимару Акира. Распространение и рассеяние волн в случайно неоднородных средах. – В 2-х ч. – М.: Мир, 1981. – 500 с.
21. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1982. – 400 с.