

УДК 681,327.68

Л.О.Гудзовська, О.С.Малашняк, Р.І.Мервінський,
Ю.А.Ротер

ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДОПОГЛИНАННЯ ФОТОПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ТИРАЖУВАННЯ ОПТИЧНИХ НОСІЇВ ІНФОРМАЦІЇ

Оптичні носії інформації (далі оптичні диски - ОД) останнім часом знаходять щораз ширше використання в поліграфії у друкарському виробництві. Це пов'язано з появою сучасних професійних видавничо-поліграфічних систем, здатних переробляти не лише текстовий, але й одночасно ілюстраційний (у тому числі багатокольоровий) масив. Остання обставина вимагає використання в таких системах не тільки магнітних засобів запису інформації, жорстких дисків, а також ОД, які за ємністю запису інформації перевищують магнітні на 2-3 порядки [5].

Для таких видавничо-поліграфічних систем і лазерних ПЕОМ використовують, зокрема, ОД типу "повітряний сендвіч" (рис. 1): два односторонні ОД склеюються інформаційними мікрорельєфними шарами (МРШ) назустріч один одному, тобто вони виявляються у середині зібраного ОД, що виключає можливість

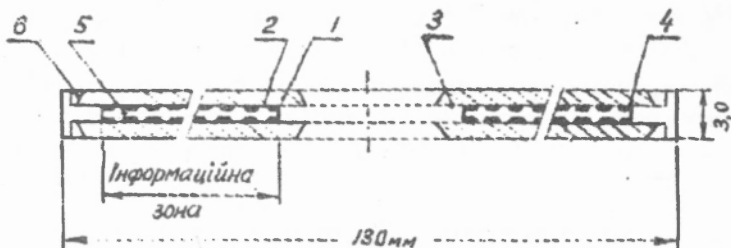


Рис. 1. Конструкція оптичного диску типу "повітряний сендвіч" [5]: 1 - полімерна підкладка-основа; 2 - мікрорельєфний шар з відбиваючим шаром; 3, 4 - внутрішня та зовнішня склейки; 5 - порожнина, заповнена повітрям або інертним газом; 6 - зовнішнє роздільне кільце.

будь-якого пошкодження мікронного МРШ. На МРШ перед складанням ОД наноситься відбиваюче металеве покриття (методом вакуумного напилення), а проміжок між ними (0,4 ... 0,6 мм) заповнюється повітрям або інертним газом. Інформація з МРШ ОД такої конструкції зчитується променем гелій-неонового або напівпровідникового лазерів (λ -когерентного випромінювання 632,8 та 825 нм відповідно). Життєздатність таких ОД повинна становити не менше 10 років (деякі японські фірми вимагають навіть 50-100 років). Ясно, що великий термін зберігання матеріалом ОД експлуатаційних властивостей ставить високі вимоги не тільки до характеристик, пов'язаних з перетвореннями в самому матеріалі (взаємодія компонентів, що з різних причин не прореагували під час формування виробу; структурні перетворення; релаксаційні процеси різної природи), але й до чутливості матеріалу і виробу в цілому до дії експлуатаційних факторів - кисню і, особливо, вологи або водяної пари. Перенесення вологи крізь матеріал і конденсація її в області склеювання або металевому шару виробу (див. рис. 1) робить ОД непридатними до використання. У даному випадку дослідження водопоглинання ϵ , по суті, прискореним випробовуванням матеріалу на вологостійкість. Крім цього, чисто технічного аспекту, дослідження кінетики водопоглинання цікаве ще з однієї точки зору: як відомо [2], механічні напруження збільшують сорбцію вологи полімерами і тому водопоглинання може служити індикатором зміни рівня напружень внаслідок їх додаткових обробок.

Нами досліджувалось водопоглинання зразків з фотополімерних матеріалів (ФПМ), одержаних методом фотохімічного формування з рідких фотополімеризаційних композицій (ФПК) Д-1 і Д-2. Основними компонентами цих ФПК є олігокарбонатметакрилат ОКМ-2, олігоєфіракрилати МДФ-2 і ТГМ-3 і фотоініціатор - ізобутиловий ефір бензоїну [1,3].

Досліджувались такі типи зразків: зі стандартною ($\tau_{обр} = 10$ год, $\tau_{обр} = 100^\circ\text{C}$) термообробкою (ТО) в полі струмів високої частоти (СтВЧ), причому мірою впливу поля на зразок був добуток вихідної потужності генератора на час обробки, тобто енергія, випромінена генератором ($E = 100; 225$ і 450 кДж). Зразки без додаткової обробки вважались контрольними. Водопоглинання визначалось як відношення зміни маси зразка до його площі $\Delta m / S$. На основі одержаних даних будували лінійні анаморфози кінетичних залежностей водопоглинання і методом найменших квадратів [6] обчислювали коефіцієнти кінетичних рівнянь. Коефіцієнт кореляції $r \approx 0,95$.

Досліджуючи водопоглинання, ми встановили високу чутливість цього параметру матеріалу до випадкових механічних пошкоджень його поверхні. Нагромадження мікротріщин на торцевих поверхнях навіть відносно тонких (порядку 1 мм) зразків, (що відбувається при виготовленні останніх, забезпечує аномально великі початкові ($\Delta \tau_{сорб} = 2$ год) значення водопоглинання. При високому ступеню зшивання матеріалу такий рівень водопоглинання малоймовірний. Тому в усіх випадках початкова точка виключалась з аналізу і обговорення результатів експерименту для абсолютного значення кількості сорбованої вологи не проводилось; висновки стосуються тільки швидкості сорбції, яка не залежить від кількості сорбованої води.

З урахуванням цього власне дифузійним в наших умовах слід вважати процес при $\tau_{сорб} > 2$ год. Водопоглинання $\Delta m / S$ виявляється відносно невеликим. Зразки ФПМ з ФПК Д-1 і Д-2 дещо відрізняються за кількістю сорбованої вологи: в залежності від наявності способу і режиму додаткової обробки для ФПК Д-1 ця величина лежить в межах $(7,85 \dots 8,92) \cdot 10^{-3}$ г/см², а для Д-2 $(7,45 \dots 8,10) \cdot 10^{-3}$ г/см². За допомогою лінійзації експериментальних кінетичних залежностей було встановлено, що сорбція задовільно описується експоненціальним рівнянням

$$Q_i = Q_{\max} [1 - \exp(-k \cdot \tau_i)],$$

де Q_i - біжуче значення маси зразка; Q_{\max} - маса зразка при $\tau \rightarrow \infty$; τ_i - час набухання; k - константа швидкості набухання.

Зазначимо, що за умов нашого експерименту Q_{\max} характеризується деякою невизначеністю. І справа не лише у пошкодженій поверхні. Абсолютна зміна маси зразків досить мала, тому з наближенням до рівноважного стану різниця $Q_{\max} - Q_i$ стає сумірною з похибкою вимірювання. Тому значення Q_{\max} ми вибрали як масу зразків, що набухали у воді протягом $\Delta \tau = 400$ год. При цьому $(Q_{\max} - Q_i) / Q_{\max}$ дорівнює $1 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-4}$.

Константа швидкості набухання k визначається як кутовий коефіцієнт лінійної анаморфози кінетичної залежності $\ln(Q_{\max} - Q) / Q_{\max} - f(t)$ (рис. 2). Значення k для різних типів зразків наведені в таблиці:

Константа швидкості набухання k ФПМ після різних видів термообробки

№ зразка	Вид і режим обробки ФГМ	Константа швидкості набухання ФПМ, k , год ⁻¹	
		з ФПК Д-1	з ФПК Д-2
1	Контрольний (без додаткової обробки)	$5,93 \cdot 10^{-3}$	$6,75 \cdot 10^{-3}$
2	СтВЧ, 100 кДж	$7,01 \cdot 10^{-3}$	$9,62 \cdot 10^{-3}$
3	СтВЧ, 225 кДж	$8,00 \cdot 10^{-3}$	$7,65 \cdot 10^{-3}$
4	СтВЧ, 450 кДж	$9,18 \cdot 10^{-3}$	$7,38 \cdot 10^{-3}$
5	ТО, 100°C, 10 год.	$7,28 \cdot 10^{-3}$	$9,17 \cdot 10^{-3}$

Контрольний зразок з Д-2 ФПК має дещо більше значення k , ніж з Д-1 (рис. 2). Це, зумовлено наявністю в молекулі одного з компонентів ФПК Д-2 (олігоефіракрилаті МДФ-2) бензольного ядра і підвищеною у зв'язку з цим водопроникністю матеріалу, що спостерігається у полістиролі [4]. Збільшення k при термообробці у цьому випадку може свідчити про першочергове упорядкування саме тих фрагментів, які містять систему спряжених зв'язків;

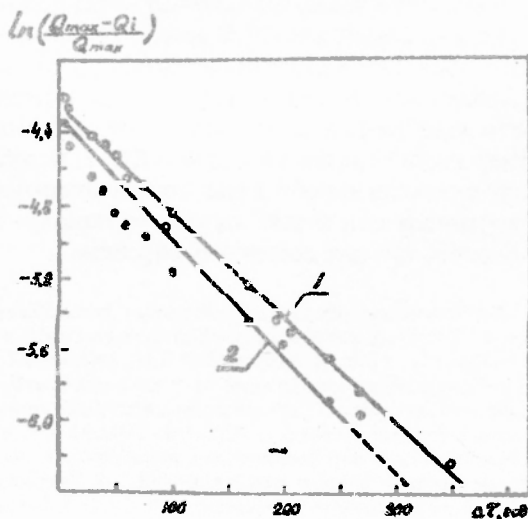


Рис. 2. Лінійна анаморфоза водопоглинання ФПМ Д-1 [1] та Д-2 [2] без додаткової обробки.

внаслідок компланарного розташування ароматичних структур під час термообробки в матеріалі утворюються мікроканали для транспортування невеликих за розмірами молекул води. Практично однакові значення k для термообробленого матеріалу і обробленого СтВЧ у м'якому режимі свідчить про те, що електромагнітна обробка приводить до таких самих змін структури, як і конвекційний нагрів. Надійних свідчень про вплив режимів обробки СтВЧ зразків ФПК з Д-2 на параметр дифузії ми не одержали (див. таблицю), хоча в цілому значення k збільшується, що свідчить про певну спільність процесів зміни структури ФПМ при термообробці і під дією електромагнітного поля.

Відсутність системи поліспряжених зв'язків змінює рухливість фрагментів макромолекул ФПК Д-1, що впливає на щільність молекулярної упаковки і, відповідно, на характеристики процесу перенесення. Суттєво, що і в цій композиції спостерігається збіг значень константи швидкості набухання при термообробці і в одному з досліджених режимів обробки СтВЧ (див. таблицю). Тобто довготривалу термообробку можна замінити обробкою виробів в електромагнітному полі протягом кількох десятків секунд без помітного впливу на кінетичні характеристики водопоглинання. Порівнюючи значення k для ФПК Д-1 і Д-2, можна припустити, що щільність упаковки макромолекул ФПК Д-1 вища (див. таблицю), внаслідок чого масперенесення у ній нижче. Невдало вибраний режим обробки СтВЧ може збільшити швидкість поглинання вологи виробом.

Проведені дослідження дозволяють зробити такі висновки. Під час термообробки досліджуваних ФПК константи швидкості набухання збільшуються, що зв'язано зі змінами структури полімеру. Термоініційована компланарна упаковка ароматичних ядер може створювати додаткові канали перенесення води в об'єм матеріалу, до складу якого входить олігоєфір МДФ-2. Подібні зміни відбуваються і при обробці виробів в електромагнітному полі, що дозволяє, застосувавши цей спосіб нагріву матеріалу, і значно скоротити необхідний час, для додаткової обробки.

1. Лазаренко Э.Т. Фотохимическое формование печатных форм. Львов, 1984.
2. Манин В.Н., Громов А.Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л., 1980.
3. Мервинский Р.И., Гудзовская Л.А. и др. Фотополимеризационноспособные композиции на основе олигокарбонатметакрилатов для технологии тиражирования оптических носителей информации. Сенситометрические и кинетические свойства // ЖНиПФ. 1992. № 6. С. 473-481.
4. Михайлов Г.П. Влагопроницаемость органических диэлектриков. Л., 1960.
5. Оптические дисковые системы (Пер. с англ.) М., 1991.
6. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. М., 1971.
7. Эмануэль Н.М. и др. Формально-кинетическое описание процесса окисления полимеров // Докл. АН СССР. 1985. 280. № 2. С. 416-419.