

УДК 681.41:773.92

Л.О.Гудзовська, Р.І.Мервінський, Г.І.Калініна

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ СТАРІННЯ ФОТОПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ І ПРОГНОЗУВАННЯ АРХІВОЗДАТНОСТІ ОПТИЧНИХ НОСІЇВ ІНФОРМАЦІЇ

Для визначення можливого терміну експлуатації виробів з фотополімерних матеріалів (ФПМ) необхідна інформація щодо стабільності фізико-механічних та інших властивостей в умовах експлуатації [1].

Об'єктами досліджень були зразки ФПМ, виготовлені з фотополімеризаційноздатних композицій (ФПК) Д-1 (складається з олігокарбонатметакрилату ОКМ-2, зшиваючого олігомера ТГМ-3 та фотоініціатора і-БЕБ) та Д-2 (до складу додатково введений олігоєфіракрилат МДФ-2) [2]. Зразки виготовляли у вигляді стандартних подвійних лопаток під опроміненням ламп ЛУФ-80 (енергетична освітленість складала 45 Вт/м^2) протягом 15 хв. Друга група зразків ФПМ була піддана додатковій конвекційній термообробці (ТО) протягом 10 год. при 100°C , а третя — обробці струмами високої частоти (СтВЧ) [2].

Оцінку можливих змін механічно-деформаційних властивостей ФПМ проводили за кінетичними рівняннями. Для знаходження параметрів цього рівняння ФПМ випробовували при 100, 85, 70 і 55°C , тобто за умов, що забезпечують прискорення процесу термічного старіння і при яких ще відсутні фазові структурні або хімічні перетворення у вихідному ФПМ [4].

Основою прискорених методик прогнозування властивостей полімерних матеріалів під час старіння є експоненціальна залежність констант швидкостей процесу від температури [4, 7].

Результати випробувань ФПМ у процесі старіння (табл. 1, 2) подані у вигляді залежностей параметрів σ_r і ϵ_r від часу випробувань τ при певній температурі у відносних параметрах x_σ та x_ϵ , які нормовані на вихідні значення $x_\sigma = \sigma_r \cdot \sigma_0^{-1}$, $x_\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0^{-1}$, де σ_0 і ϵ_0 — руйнівна напруга при розтягу і відносне видовження при розриві ФПМ до старіння; σ_r і ϵ_r — руйнівна напруга при розтягу і відносне видовження після витримування ФПМ протягом часу τ при певній температурі.

Типовий вигляд кінетичних кривих ФПМ Д-1 наведений на рис. 1. Екстремальний характер кінетичних кривих $x - f(\tau)$ свід-

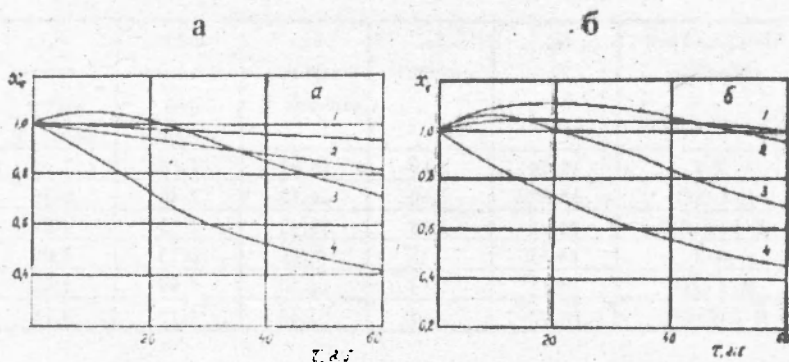


Рис. 1. Кінетичні зміни нормованої руйнівної напруги при розтягу x_σ (а) та відносного видовження при розриві x_ϵ (б) ФПМ Д-1 при тепловому старінні: 1 — 55°C ; 2 — 70°C ; 3 — 85°C ; 4 — 100°C .

чить про наявність процесів, що конкурують (наприклад, додаткове структурування, релаксацийні процеси — з одного боку, деструктивні — з другого). Криві в загальному вигляді можуть бути описані рівнянням:

$$\sigma_t = \sigma_{\infty} + \gamma_1 \exp(-k_1 t) + \gamma_2 \exp(-k_2 t), \quad (1)$$

де — σ_{∞} , γ_1 , γ_2 — деякі коефіцієнти; k_1 і k_2 — константи швидкостей процесів, що відбуваються на спадаючій і зростаючій частинах кінетичних кривих.

Таблиця 1

Вихідні дані руйнівної напруги при розтягу σ_p ФПМ Д-1 та Д-2 та результати їх статистичної обробки

Матеріал і вид обробки	σ_p , МПа	S_n , дисперсія	V_n , коефіцієнт варіації, %	$\pm \Delta \sigma$, гарантійний інтервал	β , відносне відхилення, %
Д-1	90,25	9,15	10,14	4,85	5,37
Д-1 (ТО)	89,85	8,50	9,46	4,76	5,30
Д-1 (СтВЧ)	81,70	12,73	15,58	6,49	7,95
Д-2	94,22	15,12	16,05	7,56	8,03
Д-2 (ТО)	85,94	17,32	20,16	10,05	11,69
Д-2 (СтВЧ)	88,56	9,19	10,38	4,87	5,50

Таблиця 2

Вихідні дані відносного видовження при розриві ϵ_p ФПМ Д-1 та Д-2 та результати їх статистичної обробки

Матеріал і вид обробки	ϵ_p , %	S_n , дисперсія	V_n , коефіцієнт варіації, %	$\pm \Delta \epsilon$, гарантійний інтервал	β , відносне відхилення, %
Д-1	14,54	2,19	15,07	1,16	7,99
Д-1 (ТО)	15,57	2,60	16,72	1,46	9,36
Д-1 (СтВЧ)	14,25	2,13	14,93	1,13	7,91
Д-2	14,58	1,43	9,80	0,73	5,00
Д-2 (ТО)	14,18	1,94	13,70	1,09	7,67
Д-2 (СтВЧ)	14,07	2,17	15,43	1,15	8,18

Характер кінетичних кривих зміни σ_p та ϵ_p , відображений на рис.1, для ФПМ Д-1, аналогічний для Д-2, а також для обох ФПМ після додаткових термообробок — конвекційної та СтВЧ.

Після визначення необхідних констант рівняння (1) за залежністю зміни констант швидкостей процесів K_1 і K_2 від температур випробувань знаходили константи швидкості старіння K_1 і K_2 при 20°C :

$$K_1 = A_1 \exp \left(-B_1 \frac{1}{T} \right),$$

$$K_2 = A_2 \exp \left(-B_2 \frac{1}{T} \right), \quad (3)$$

де $B_1 = E_1/R$, $B_2 = E_2/R$; E_1 і E_2 — температурні коефіцієнти процесу або ефективні енергії активізації процесу, кал/моль; R — константа Рідберга, $R = 1,987$ кал/моль $\cdot ^\circ\text{C}$; A_1 і A_2 — константи швидкостей процесу термостаріння на заключній і початковій ділянці кінетичної кривої старіння. За рівняннями (2) і (3) розраховані зміни параметрів різних ФПМ після імітації 3, 5, 8 і 10 років їх зберігання і експлуатації при 20°C (рис.2, табл.3).

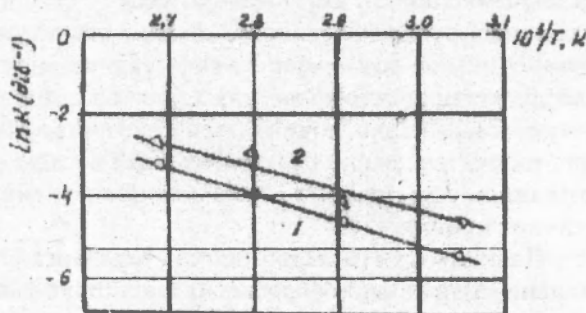


Рис. 2. Лінійна анаморфоза констант швидкостей зміни від температури для ФПМ Д-1: 1 — $\ln K_1 - f(\frac{1}{T})$; 2 — $\ln K_2 - f(\frac{1}{T})$.

Таблиця 3

Прогноз зміни фізико-механічних властивостей ФПМ під час старіння при 20°C

ФПМ і вид обробки	Параметри	Час, роки				K_1 , діб $^{-1}$	K_2 , діб $^{-1}$
		3	5	8	10		
Д-1 вихід.	ϵ_p	0,69	0,50	0,39	0,37	$0,117 \cdot 10^{-2}$	$0,86 \cdot 10^{-2}$
	σ_p	0,89	0,79	0,65	0,58	$0,41 \cdot 10^{-3}$	$0,88 \cdot 10^{-3}$
Д-1 ТО	ϵ_p	0,94	0,78	0,61	0,52	$0,52 \cdot 10^{-3}$	8,2
	σ_p	1,02	0,99	0,90	0,84	$9,6 \cdot 10^{-5}$	12,2
Д-1 СВЧ	ϵ_p	0,73	0,53	0,35	0,28	$0,59 \cdot 10^{-3}$	8,63
	σ_p	0,76	0,59	0,40	0,32	$0,41 \cdot 10^{-3}$	29,6

ФПМ і вид обробки	Пара- метри	Час, роки				K_1 , діб ⁻¹	K_2 , діб ⁻¹
		3	5	8	10		
Д-2 вихід.	ϵ_p	0,91	0,86	0,79	0,74	$0,81 \cdot 10^{-4}$	$0,12 \cdot 10^{-4}$
	σ_p	0,89	0,83	0,74	0,70	$0,13 \cdot 10^{-3}$	$0,68 \cdot 10^{-4}$
Д-2 ТО	ϵ_p	0,67	0,70	0,77	0,84	$0,41 \cdot 10^{-3}$	$0,32 \cdot 10^{-3}$
	σ_p	0,82	0,74	0,65	0,61	$0,31 \cdot 10^{-3}$	$0,16 \cdot 10^{-3}$
Д-2 СтВЧ	ϵ_p	0,86	0,80	0,74	0,71	$0,34 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$
	σ_p	0,68	0,64	0,59	0,76	$0,31 \cdot 10^{-3}$	$0,24 \cdot 10^{-3}$

Аналіз вихідних даних показав, що найбільший їх розкид властивий для σ_p ФПМ Д-2. Додаткові обробки практично не впливають на ϵ_p , але ТО збільшує розкид значень σ_p ФПМ Д-2, а СтВЧ його дещо зменшує.

Термостаріння ФПМ призводить до зменшення σ_p і ϵ_p відносно їх вихідних значень (табл. 3). На початку процесу старіння ФПМ Д-1 переважає процес руйнування впорядкованих структурних одиниць, які утворились під час фотохімічного формування, що спостерігається і при дослідженні електрофізичних характеристик цих ФПМ [5]. На другому етапі, імовірно, починається утворення дрібнодисперсної структури, що підтверджено рентгенівськими дослідженнями ФПМ [6]. Протіканням цих процесів обумовлений екстремальний характер кінетичних кривих.

На стабільність властивостей під час теплового старіння ФПМ Д-1 позитивно впливає термообробка, яка поліпшує фізико-механічні характеристики на 20 — 25%. Обробка дещо знижує σ_p і ϵ_p , але для ОД це не суттєве.

ФПМ Д-2 більш стійкий до термостаріння, ніж ФПМ Д-1. ТО і обробка СтВЧ цього ФПМ практично не впливають на стабільність його властивостей при імітації довготривалого (до 10 років) зберігання і експлуатації.

Після моделювання зберігання оптичних дисків (ОД) протягом 10 років спостерігалася висока стабільність оптичних властивостей, зокрема, прозорість (85,9—89,8%) ФПМ на довжинах хвиль зчитування інформації з ОД (632,8 нм для He-Ne та 825 — для напівпровідникового лазерів) [2,6].

1. Боухью Г., Браат Дж., Хейсер А. и др. Оптические дисковые системы. М., 1991.
2. Гудзовська Л.О. Фізико-хімічні властивості матеріалів на основі олігоєфіркарбонат-метакрилатних композицій для технології фотохімічного тиражування оптичних носіїв інформації: Автореф. дис. канд. техн. наук. Львів, 1993. 3. Королев В.Г., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. 4. Лукомская А.И., Евстратов В.Ф. Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резины. М., 1975. 5. Мервинский Р.И., Гудзовская Л.А., Ротер В.Е. Исследование

жизнестойкости фотополимеризующихся композиций на основе олигокарбонатметакрилатов для технологии тиражирования оптических носителей информации // Химия высоких энергий. 1994. Т.28. №2. С.104-108. 6. Мервинский Р.И., Китык И.В., Гудзовская Л.А. Оптико-спектральные исследования фотополимерных материалов на основе олигокарбонатметакрилатов // Ж-л прикладной спектроскопии. 1993. Т.59. №5-6. С. 563-569. 7. Сарсер Г.И. Тепловое старение эластомеров при действии растягивающих напряжений. Препринт №49. ФМИ АН УССР. Львов, 1982.

Стаття надійшла до редакції 16.01.95.