

На правах рукопису

УДК 681.41:773.93

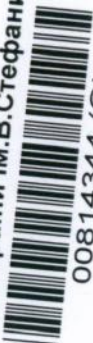
ГУДЗОВСЬКА
Лілія Олександрівна

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ
НА ОСНОВІ
ОЛІГОЕФІРКАРБОНАТМЕТАКРИЛАТНИХ
КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ТЕХНОЛОГІЇ
ФОТОХІМІЧНОГО ТИРАЖУВАННЯ
ОПТИЧНИХ НОСІВ ІНФОРМАЦІЇ

Спеціальність 05.02.15 «Машини, агрегати та процеси
поліграфічного виробництва»

Автореферат
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата технічних наук

ЛНБ України ім. В. Стефаніка



00814344 (0)

робота виконана в Українському поліграфічному інституті
Івана Федорова /м. Львів/

- Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент
Мервінський Р.І.
- Офіційні опоненти: - доктор технічних наук, професор
Лазаренко Е.Т.
/Український поліграфічний інститут/
- кандидат технічних наук, доцент
Авраменко В.Л.
/Харківський політехнічний інститут/
- Ведуча організація: Український науково-дослідний
інститут поліграфічної промисловості
ім. Т.Г.Шевченка

Захист відбудеться " 29 " червня 1993 р. о 14 годині
на засіданні спеціалізованої ради К 068.40.01 в Українському
поліграфічному інституті ім. Ів. Федорова за адресою: Україна,
290020, Львів, вул. Підголосько, 19.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Українського
поліграфічного інституту ім. Ів. Федорова.

Автореферат розісланий " 27 " травня 1993 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
кандидат технічних наук

Дідич В.П.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

Актуальність проблеми. Ще 5-10 років тому технологія фотонабору з використанням кодованих паперової, а згодом магнітної, стрічок вважалась досягненням в галузі запису і переробки текстової інформації. Подальший розвиток комп'ютерної техніки, пов'язаний з мініатюризацією на основі досягнень мікроелектроніки і прецизійної механіки, створення дискових магнітних носіїв інформації дозволили розробити напівпрофесійні, а згодом - і професійні настільно-видавничі комплекси, які виконують низку почергових технологічних операцій - набір, коректуру, верстку тексту з одержанням високоякісного готового оригіналу або замітника класичних фототорм у вигляді роздруку на полімерних прозорих плівках за допомогою лазерних принтерів.

Однак, ці комплекси мали певні обмеження, що були пов'язані з природою носія і зберігача інформації - магнітного диску. Це, в першу чергу, відносно мала ємність /через малу щільність запису інформації/, невисока архівоздатність, чутливість до зовнішніх впливів та ін. Подальший прогрес, пов'язаний з суттєвим збільшенням щільності запису, став можливим завдяки переходу на більш високочастотний діапазон запису/зчитування інформації - оптичні частоти. Завдяки цьому вдалося на 2-3 порядки збільшити щільність запису. Використання оптичних носіїв інформації - оптичних дисків /ОД/ в поєднанні з лазерним записом/зчитуванням інформації дозволило створити апаратуру для переробки не тільки текстової, але й ілюстративної, а згодом і багатокольорової інформації, яка вимагає суттєво більшого об'єму пам'яті носія інформації. Одночасно вдалося підвищити співвідношення сигнал/шум, збільшити архівоздатність ОД, в тому числі і завдяки переходу на безконтактне лазерне зчитування інформації.

Широке застосування ОД неможливе без використання доступних оптично прозорих матеріалів і економічно доцільних способів тиражування копій. При використанні ОД для побутових цілей /аудіота відеотехніки/ виготовлення копій ведеться методами пресування або литва під тиском з використанням термопластів. Для високопрецизійних копій, для архівних цілей і професійних редакційно-видавничих систем доцільнішим способом копіювання є фотохімічне формування /ФХФ/ копій з рідких фотополімеризаційноздатних композицій /ФПК/. Використання ФХФ в технології тиражування ОД сприяв

набутий у світовій практиці і, зокрема, в Україні /УПІ ім. Ів. Федорова, УНДІПП ім. Т.Г. Шевченка, УкрНДІспецвидів друку, ІХВС і ІФХ АН України, УкрНДІхімпроект, УкрНДІпластмас/ досвід використання твердих і рідких ФПК в галузі ФХФ виргтів з макрорельфом /ФДФ різних способів друку/, і це стало передумовою реального використання ФХФ при відтворенні мікрорельєфу - ОД, голограм тощо.

Необхідність НДР в галузі прецизійної та наукоємкої технології ОД була підтверджена включенням на 1991...1993 рр. теми "Розробка фотополімеризаційноздатних рідких композицій та технологічного процесу тиражування оптичних носіїв інформації методом фотохімічного формування" у держбюджетну тематику Міністерства освіти України /наказ №78 від 21.03.91 р./

Мета роботи - дослідження фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей створених полімерних композиційних матеріалів на основі олігокарбонатметакрилатних сполук та оптимізація технології процесу тиражування копій оптичних носіїв інформації методом ФХФ.

Для досягнення поставленої мети слід було вирішити такі наукові та прикладні завдання:

- дослідження впливу хімічної будови олігомерів, що використовуються як інгредієнти ФПК, на основні технологічні і експлуатаційні властивості ФПК для тиражування ОД;
- дослідження кінетики процесу УФ-отвердіння ФПК для визначення механізму та оптимізації режимів процесу ФХФ матеріалу ОД;
- дослідження структурних змін ФПК різного складу і порівняння ефективності термообробки за допомогою з'єднаних /конвекційна термообробка/ і внутрішніх /струмами високої частоти/ джерел теплового впливу;
- дослідження основних експлуатаційних властивостей ФПК ОД - оптичних, фізико-механічних і фізико-хімічних - в залежності від природи ФПК, чидів і режимів додаткових обробок;
- прогнозування ресурсу працездатності ОД з досліджених ФПК за допомогою моделювання впливу експлуатаційних факторів в процесі довготривалого зберігання та експлуатації;
- дослідження життєздатності ФПК при довготривалому зберіганні і розробка методики її контролю;
- розробка методики оперативного контролю якості інформаційного мікрорельєфного шару ОД.

Наукова новизна:

- вперше для ФПК на основі олігокарбонатметакрилатів і олігоефір-акрилатів показаний пошаровий механізм процесу фотополімеризації і встановлено основні кінетичні залежності процесу;
- вивчені особливості кінетики зміни об'ємних і поверхневих властивостей ФПК в процесі ФХФ. Встановлено, що на кінетику формування експлуатаційних властивостей ФПМ суттєво впливає процес міграції незаполімеризованої частини ФПК на поверхню виробу;
- встановлено, що надмолекулярною структурою ФПМ можна керувати шляхом зміни хімічної природи олігомерів, що входять до складу ФПК, що підтверджено кількома незалежними методами дослідження;
- підтверджено, що термообробка зменшує розміри мікронеоднорідностей ФПМ певної хімічної будови більше ніж на порядок, що позитивно впливає на основні експлуатаційні /оптичні та фізико-механічні/ властивості ФПМ ОД;
- змодельований процес природнього старіння ФПМ ОД, одержані відповідні кінетичні залежності, які покладені в основу прогнозування ресурсу працездатності ФПМ ОД.

Практична цінність. Запропоновано замінити конвекційну термообробку ОД обробкою в електромагнітному полі високої частоти, що дозволяє суттєво /приблизно на 3 порядки/ зменшити час цієї технологічної операції.

Показана принципова можливість впливу на структуру матеріалу не термообробкою, а зміною хімічної природи компонентів ФПК,

Запропонована методика виготовлення зразків-призм для прецизійних вимірювань оптичних характеристик ФПМ.

Рекомендовано вхідний контроль ФПК у виробничих умовах вести за показником в'язкості, контроль процесу фотополімеризації - за зміною електрофізичних характеристик ФПК. Подані рекомендації щодо оптимізації УФ-отвердіння ФПК стосовно до особливостей технології тиражування ОД. Розроблена методика вихідного контролю якості поверхні ОД і запропонована відповідна схема вимірювань.

Розроблені алгоритми та програми на мові ФОРТРАН-IV для розрахунків оптичних функцій в області власного поглинання ФПМ.

Дослідження автора використані при розробці госпдоговірної теми 320-88 з Мінським НД приладобудівним інститутом /1988-1991рр./ та держбюджетної теми В301-91 Міністерства освіти України /1991-

1993 рр./.

Апробація роботи. Основні результати дисертації доповідались і обговорювались на 2-й Науково-практичній конференції молодих вчених і спеціалістів галузі /Москва, 1990/, на Республіканській науково-технічній конференції "Перспективи розвитку і застосування автоматизованої радіовиміральної апаратури" /Мінськ, 1990/, на IV Республіканській конференції молодих вчених і спеціалістів "Молодь і розвиток поліграфії" /Львів, 1990/, на Фізико-хімічному семінарі ВНДІКП /Москва, 1990/, на 7-й республіканській конференції по високомолекулярних сполуках /Рубіжне, 1991/, на Українському постійно-діючому семінарі "Проблеми фотохімії світлочутливих мономер-олігомерних і полімерних систем" /Львів 1990, 1991, 1992, 1993/, на Міжнародній конференції по фотохімії Співдружності Незалежних Держав /Київ, 1992/, на науково-технічних конференціях професорсько-викладацького складу, наукових працівників і аспірантів /Львів, 1991, 1993/.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти глав, загальних висновків, бібліографії і додатків. Матеріал дисертації викладено на 172 сторінках машинописного тексту, включає 50 рисунків та 23 таблиці. В бібліографії приведено 180 найменувань робіт.

Основні положення, які виносяться на захист:

- результати досліджень механізму процесу фотополімеризації, на підставі яких встановлений пошировий характер процесу і його основні кінетичні залежності;
- дослідження кінетики зміни об'ємних і поверхневих властивостей ФПК, які дозволили встановити наявність кореляції між фізико-механічними і термодинамічними властивостями;
- встановлення можливості управління надмолекулярною структурою ФПМ шляхом зміни хімічної природи олігомерних складових ФПК;
- результати співставлення конвекційного і електромагнітного нагріву виробів, що дозволило суттєво скоротити час цієї операції;
- обґрунтування вибору деяких параметрів: вхідного контролю ФПК, процесу ФХВ та вихідного - готових виробів;
- запропонований спосіб ФХВ виробів, що забезпечує рівномірну усадку, а тим самим мінімальні внутрішні напруження і площин-

ність;

- пристрій та методика для прецизійного визначення оптичних характеристик ФПМ.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі показано, що подальший прогрес у видавничо-поліграфічному комплексі в сфері додрукарського виробництва суттєво пов'язаний з розвитком сучасних засобів запису, зберігання і відтворення інформації, зокрема найбільш сучасних і перспективних - оптичних носіїв /оптичних дисків/.

У першій главі - "Стан, проблеми і перспективи технології тиражування оптичних носіїв інформації" - розглянуті науково-технічні передумови переходу до сучасних систем запису, зберігання і відтворення інформації. Прогрес у мікроелектроніці, лазерній техніці і технології, оптиці і мікромеханіці дозволив проникнути у оптичний діапазон запису та відтворення інформації, суттєво підвищити щільність запису /порівняно з популярними у даний час магнітними носіями/ і значно підвищити архівоздатність. Найважливішою умовою тиражування є наявність полімерних матеріалів, придатних до використання в оптичному діапазоні "запис-відтворення". Подана класифікація різних систем оптичних носіїв інформації в залежності від способів запису і відтворення, матеріалів, що використовуються для різних методів тиражування, їх порівняльна характеристика, можливі сфери використання.

Показано, що застосування ОД, ємність яких на 2-3 порядки перевищує ємність магнітних носіїв, відкрило принципово нові можливості їх використання у професійних видавничо-поліграфічних системах не лише для автоматизованої переробки текстової інформації, а й одночасно ілюстраційної /у тому числі, багатокольорової/.

Акцентовано, що десятилітня історія ОД виділила два споживчих напрямки: перший - для побутової аудіо- та відеоінформації, другий /дещо пізніше/ - для звичайних і професійних ПЕОМ. Оптичними полімерними матеріалами для першого напрямку стали давно відомі термопласти - поліметилметакрилат, полікарбонат, полістирол і різні їх співполімери, які використовуються для технології тиражування ОД відомими способами - пресуванням або литвом під тиском. При помірних вимогах щодо якості ОД, стійкості до зовнішніх

впливів, архівоздатності на першому плані враховується невисока ціна одного виробу, що й забезпечує широке використання термопластів і згаданих методів переробки. На другому напрямку вагомим є прецизійність відтворення інформаційного мікрорельєфу ОД, архівоздатність, що забезпечує, зокрема, метод фотохімічного формування /ФХФ або т.зв. ZP-процес/ з використанням оптичнопрозорих ФПМ на основі ФПК.

Використання ФПК для прецизійної технології ФХФ стало можливим завдяки синтезу класу сполук реакційноздатних олігомерів і мономерів, налагодженню їх промислового випуску, в основу чого покладені праці Берліна А.А., Кефелі Т.Я., Корольова Г.В., Сивергіна Ю.М., Кисельова В.Я., а також відомих українських вчених Ліпатова Ю.С. та Ліпатової Т.Е., Дилунга Й.Й., Черстюка В.П., Маслюка А.Ф., Храновського В.О., Задонцева Б.Г. та ін.

Дослідженню процесу ФХФ і його практичного застосування для різних потреб народного господарства присвячені роботи Авраменка В.Л., Гранчака В.М., Дудяка В.О., Сльцова А.В., Кравчука В.А., Лазаренка Е.Т., Орлова Ф.І., Шевчука А.В., Шибанова В.В. та ін.

Відомий вклад в теорію і практику технології ОД Дорошенка В.А., Калашник О.Н., Кіркач Є.Ф., Мервінського Р.І., Пишняка Ч.С., Рота А.С., Ходосевича О.О. та ін.

Описані можливі варіанти технології тиражування ОД методом ФХФ з використанням рідких ФПК з додатковими технологічними операціями, які забезпечують поліпшення технологічних та експлуатаційних характеристик ОД. Зокрема, в розділі критично проаналізовані переваги та недоліки способу додаткової термічної обробки виробів. Проаналізована можливість електромагнітного нагріву діелектричних матеріалів і його використання в технології тиражування ОД. Перспективність застосування цього способу базується на аналізі літературних і патентних даних, яким визначена доцільність вивчення фізико-хімічних, фізико-механічних, оптичних та інших властивостей ФПК та ФПМ в залежності від складу ФПК, режиму ФХФ, способів та режимів додаткових обробок з метою управління властивостями ФПМ та ОД, вдосконалення технології тиражування ОД та збільшення ресурсу їх працездатності.

На цій підставі сформульовані завдання і мета роботи, викладені в "Загальній характеристиці роботи".

У д р у г і й главі - "Методика експериментальних досліджень" - охарактеризовані компоненти ФПК, поданий склад ФПК Д-1 та Д-2,

які детально досліджені в роботі. Описується технологія виготовлення експериментальних зразків для досліджень та моделей ОД /або їх елементів/ методом ФХФ і необхідне технологічне обладнання. Для зменшення впливу контракції ФПК, забезпечення рівнотовщинності і площинності копій ОД /підкладок/ автором запропонований формуючо-копіювальний пристрій з компенсуючими об'ємами ФПК, які не підлягають УФ-опроміненню.

Описані методики дослідження оптичних характеристик - показника заломлення n , коефіцієнтів: пропускання $T(\lambda)$, відбивання $R(\lambda)$, поглинання $K(\lambda)$, подвійного променезаломлення Δ . Подається розроблений автором спосіб і оснастка для виготовлення зразків-призм для прецизійного визначення $n(\lambda)$ /до $10^{-3} \dots 10^{-4}$ / і вимірювання його з використанням когерентних джерел світла і волоконних світловодів. Описана методика оцінки якості мікрорельєфу готових ОД за дифракційною ефективністю і розроблена відповідна схема вимірювального пристрою.

Фізико-хімічні методи дослідження включали УФ-, видиму та ІЧ-спектроскопію, багатократно порушене повне внутрішнє відбивання /БПВВ/, малокутювий рентгеноструктурний аналіз, змочування, в'язкість /умовну та динамічну/ ФПК, її світлочутливість, усадку ФПК і ФПМ, а також водопоглинання ФПМ.

Електрофізичні дослідження проведені на постійному та змінному струмах за показниками електропровідності G_n , об'ємного опору R_v , діелектричної постійної ϵ' , тангенса кута діелектричних втрат $tg \delta$ і коефіцієнта втрат δ'' .

Досліджені фізико-механічні властивості ФПМ - мікротвердість H_m , руйнівне напруження при розтягу σ_p , відносне видовження при розриві ϵ_p та питома ударна в'язкість α /по Дінстату/.

Описана модель процесу старіння ФПМ, на основі чого здійснено прогнозування ресурсу працездатності /архівоздатності/ ФПМ ОД.

В додатках до дисертації даються алгоритми і програми на мові ФОРТРАН-ІУ до розрахунків оптичних функцій в області власного поглинання ФПМ, копії актів досліджень і технічного акту приймання-здачі НДР в Мінському науково-дослідним приладобудівним інститутом.

В т р е т і й главі - "Дослідження кінетики фотохімічного формування фотополімеризаційноздатних композицій" - викладені результати вивчення властивостей ФПК Д-І і Д-2.

Міттездатність ФПК вивчена за комплексом показників - в'яз-

кістор/умовною і динамічною/, об'ємним електричним опором R_V /кондуктометрія/, ступенем конверсії α -С=С-зв'язків ФПМ /ІЧ-спектроскопія/.

Ступінь конверсії α подвійних С=С-зв'язків, пов'язаний зі ступенем зшивки олігомерів. З літератури відомо, що для ФПК, подібних до досліджених, граничне α лежить в межах 70...75%. Тому $\alpha = 50...60\%$, що спостерігалось нами, свідчить про практично завершене ФХФ. За даними електрофізичних вимірювань процес ФХФ наших матеріалів проходить в 3 стадії, як і у відомих з літератури подібних системах. Найбільша швидкість утворення ФПМ спостерігається на II етапі, по завершенню якого ступінь зшивки досягає 40-50%. Зберігання ФПК Д-І на протязі 10 місяців практично не впливає на кінетику фотоотвердіння. Для ФПК Д-2 спостерігається зменшення швидкості зміни $R_V(t_e)$ зі збільшенням τ_{36} ФПК /понад 6 місяців/. Співставлення результатів паралельних досліджень $R_V(t_e)$ і $p(\tau_{36})$ свідчить, що ці зміни відбуваються внаслідок утворення полярних структур в рідкій ФПК за рахунок взаємодії з киснем і вологою повітря полярних фрагментів олігомеру ІДФ-2. Збільшення ФПК Д-2 обмежує рухливість реакційноздатних центрів олігомеру, що приводить до сповільнення процесу зшивання ФПМ, і перехід від стадії II до стадії III відбувається з деяким запізненням. Технологічна життєздатність ФПК Д-І і Д-2 на протязі 6 місяців відповідає технічним умовам.

ІЧ-спектр композиції Д-І вміщає характерні для хімічних структур ОКМ-2 і ТМ-3 смуги поглинання. Ефект спряження карбонильної групи С=О з кратним зв'язком С=С в метакрилатному угрупованні понижує частоту $\nu_{C=O}$, тому вона проглядається при 1720 см^{-1} , а 1740 см^{-1} відповідає за коливання $\nu_{C=O}$ складноєфірної групи ОКМ-2. При фотоотвердінні С=С-зв'язки розкриваються і разом з падінням інтенсивності смуги 1640 см^{-1} відбувається високочастотне зміщення смуги 1720 см^{-1} в область 1740 см^{-1} . При переході від рідкої ФПК до твердого ФПМ спостерігається зменшення інтенсивності смуг, які пов'язані з деформаційними коливаннями CH_2 груп біля подвійних С=С-зв'язків /зокрема, 820 см^{-1} /.

ІЧ-спектр ФПК Д-2 відрізняється від спектру ФПК Д-І накладанням смуг поглинання, які характерні для коливань фталатного фрагменту. Механізм полімеризації ФПК Д-І та Д-2 однаковий. Для контролю фотоотвердіння ФПК Д-І і Д-2 можна використати смуги 1640 і 820 см^{-1} , оскільки вони практично не перекриваються з іншими смугами.

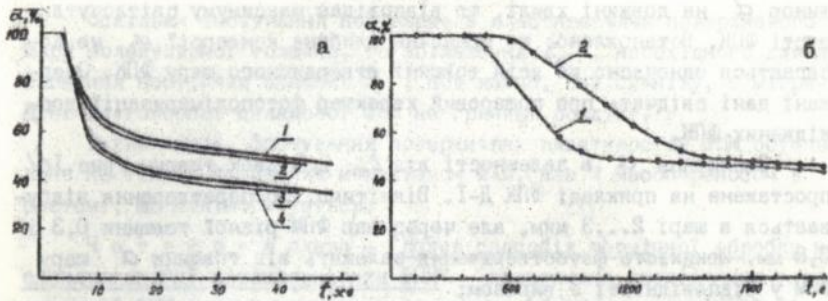


Рис.1. Залежність глибини перетворення α при утворенні ФПМ від часу УФ-опроміювання лампами ЛУФ-80:

а/ для ФПК Д-1 - 1,2; для ФПК Д-2 - 3,4. Термін зберігання, діб: 1 - 235; 2 - 10; 3 - 77; 4 - 10;

б/ для ФПК Д-1 - при товщині ФПМ 0,3 мм/1/ та 0,8 мм/2/.

гами. Із зменшення інтенсивності смуги 1640 см^{-1} витікає, що в утвореному ФПМ приблизно 30% С-С-зв'язків не прореагувало. Кінетика зміни ступеню конверсії α подвійних С-С-зв'язків в тонких /50...70 мкм/ шарах ФПК являє собою оптичну щільність смуги 1640 см^{-1} , яка нормована на початковий момент часу /рис.1/.

Ефективна глибина сканування за методом БПТВВ складає 2-3 мкм, тому похибка, пов'язана зі зміною α по глибині ФП-шару, не суттєва.

Швидкість фотоотвердіння /нахил початкової ділянки кривої рис.1а/ не залежить від $t_{0.5}$; для ФПК Д-2 вона помітно більша, ніж для ФПК Д-1. Швидкість зміни α різко зменшується після 8...10 хв УФ-опроміювання. ФПМ товщиною $\sim 0,5$ мм досягає експлуатаційних кондицій за ~ 15 хв УФ-опроміювання, тому час отвердіння шару товщиною 2...3 мкм повинен був би бути \sim на два порядки меншим.

Швидкість фотополімеризації на визначеній глибині ФПК падає зі збільшенням товщини полімеру внаслідок зменшення інтенсивності УФ-опроміювання. Незалежно від умов експерименту і природи ФПК між зворотною величиною швидкості полімеризації W_p^{-1} і індукційним періодом t_0 існує лінійна залежність. Утворення ФПМ під дією УФ-опроміювання відбувається за рахунок просування фронту шару отвердіння в глибину ФПК з боку УФ-джерела. Спостерігається лінійна залежність $\ln W_p$ або $-\ln t_0$ від оптичної щільності шару ФПМ тов-

щиною d на довжині хвилі, що відповідає максимуму світлочутливості ФПК. Встановлено, що гранична глибина конверсії α не досягається одночасно по всій товщині отвердженого шару ФПК. Одержані дані свідчать про пошаровий характер фотополімеризації досліджених ФПК.

Зменшення α в залежності від t_e для двох товщин /рис.1б/ простежене на прикладі ФПК Д-І. Відмітимо, що перетворення відбувається в шарі 2...3 мкм, але через шар ФПМ різної товщини 0,3 і 0,8 мм. Швидкість фотоствердження залежить від товщини d шару ФПМ у відповідності з виразом:

$$W_p = \kappa \cdot \sqrt{\exp(-D_0 \cdot d)} \quad (I)$$

де $D_0 = \ln j_0 / j$ - оптична щільність ФПМ; κ - коефіцієнт, який залежить від природи ФПК.

Із урахуванням товщини d можемо визначити величину оптичної щільності ФПМ $D_0 = 2,16$. Звідси можна оцінити довжину хвилі актинічного випромінювання для нашого випадку - $\lambda_{max} = 360$ нм.

Деяко підвищене абсолютне значення W_p для ФПК Д-2, а також і коефіцієнта κ , пов'язане з хімічною будовою одного з компонентів цієї ФПК - олігоефіракрилату МДФ-2.

Розкриття подвійних зв'язків в процесі УФ-опромінювання і утворення полімеру веде до зростання міцнісних характеристик ФПМ / H_m, σ_p /. Кінетика зміни міцності ФПМ Д-І описується рівнянням (2), а ФПМ Д-2 - (3).

$$\sigma_p = 36,21 \cdot \exp(1,53 \cdot 10^{-2} \cdot t_e) \quad (2)$$

$$\sigma_{pII} = 38,56 \cdot \exp(1,57 \cdot 10^{-2} \cdot t_e) \quad (3)$$

На кінетику зміни $\varepsilon_p(t_e)$ впливає та обставина, що в ФПК Д-2 з'являються додаткові взаємодії, пов'язані з наявністю бензолного ядра.

Зміна змочування ФПМ спостерігається до $t_e = 8...10$ хв і описується рівняннями (4) і (5) для ФПК Д-І і Д-2 відповідно, і практично не залежить від t_e понад 10 хв /рівняння (6) і (7) /:

$$\sigma_{T_I} = 66,42 \cdot \exp(-2,63 \cdot 10^{-2} \cdot t_e) \quad (4)$$

$$\sigma_{T_{II}} = 58,31 \cdot \exp(-1,41 \cdot 10^{-2} \cdot t_e) \quad (5)$$

$$\sigma_{T_I'} = 51,26 \cdot \exp(-4,20 \cdot 10^{-4} \cdot t_e) \quad (6)$$

$$\sigma_{T_{II}'} = 51,98 \cdot \exp(-2,71 \cdot 10^{-4} \cdot t_e) \quad (7)$$

Оскільки змочування пов'язане з властивостями поверхневого шару молекулярної товщини, то збільшення t_e , необхідного для досягнення постійних значень σ_r , пов'язане, без сумніву, з міграцією олігомерної складової ФПК на границю розділу.

Таким чином, формування поверхневих властивостей ФІМ обумовлене не тільки пошаровим механізмом ФХФ, але й масопереносом в системі, що полімеризується.

Четверта глава - "Вплив способів термічної обробки на експлуатаційні характеристики ФІМ" - присвячена дослідженню властивостей ФІМ і впливу на них додаткових обробок - конвекційної /ТО/ і струмами високої частоти /СтВЧ/.

Дисперсія показника заломлення $n(\lambda)$ досліджених ФІМ описується моделлю Друде-Зельмеєра. На довжинах хвиль, які використовуються для зчитування /632,8 і 825 нм/ n відповідає вимогам провідних зарубіжних фірм /1,52±0,06/.

ТО і обробка СтВЧ веде до збільшення n . Отримана дисперсія опрацьовувалася за напіємпіричною формулою Ді-Доменіко-Уемпла. Числові значення параметра α , пов'язаного з інтегральною силою оптичних осциляторів за формулою (8)

$$\alpha = \frac{N \cdot N_{\text{эф}} \cdot e^2 \cdot f}{\pi \cdot m \cdot c^2} \quad (8)$$

в залежності від режимів додаткової обробки наведені в табл. I.

Таблиця I.
Параметри осциляторів α і λ_0 для ФІМ Д-1 і Д-2 при різних режимах додаткової обробки

Види і режими обробки	ФІМ із ФПК Д-1		ФІМ із ФПК Д-2	
	α	λ_0	α	λ_0
Вихідний ФІМ /без обробки/	1,1850	103,23	1,2469	108,31
ФІМ після термообробки /373 К, 10 год/	1,2303	113,24	1,3021	109,34
ФІМ після обробки СтВЧ:				
15 кДж	1,1877	101,04	1,2481	111,98
225 кДж	1,1936	101,31	1,2620	109,13
450 кДж	1,1995	111,68	1,2903	108,10

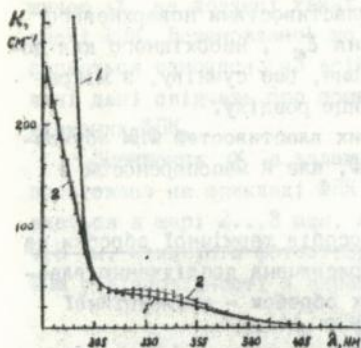


Рис. 2. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання K ФІМ з ФПК Д-1 /1/ та Д-2 /2/.

молекула, що утворюється при ФХФ ФПК Д-2, вже в процесі ФХФ створює дрібнодисперсну структуру; розмір структурних одиниць не змінюється при додаткових обробках.

Ймовірно, що виключення в ФІМ Д-2 фрагменту з бензольним ядром, змінює силові константи внутрі- і міжмолекулярної взаємодії, що знаходить відображення у структурі полімерних блоків. Утворення подібних дефектів викликає розширення зон, які відповідають за фундаментальне поглинання, що не тільки змінює нахил кривої поглинання, але й обумовлює появу додаткової смуги дефектного поглинання /рис. 2/.

Пропускання $T(\lambda)$ ФІМ в області зчитування інформації перевищує 0,9 і слабо залежить від способу і режимів додаткових обробок. Для ФІМ Д-1 прозорість дещо збільшується.

Дослідження ФІМ методом діелектричної спектроскопії підтвердило, що чутливішим до додаткових обробок є ФІМ Д-1. Навіть короткочасний /30...60 хв/ термічний нагрів ФІМ веде до руйнування структури, що утворилася при ФХФ, але утворення врівноваженої структури займає значно довший час. Використання змінного електромагнітного поля дозволяє значно скоротити час оптимізації структури виробу.

Мікротвердість H_M пов'язана з такою важливою експлуатаційною характеристикою ОД як співвідношення сигнал/шум. Наші дослід-

Як бачимо, нагрів веде до збільшення параметра α для обох ФІМ. Такий же результат дає обробка їх СтВЧ. Тобто, короткотривала обробка матеріалу в електромагнітному полі еквівалентна конвекційному нагріву на протязі кількох годин. Зростання $n(\lambda)$ можна пов'язати зі змінною упаковки макромолекул. Прямими вимірами показано, що в ФПК Д-1 після ФХФ утворюються надмолекулярні структури величиною до 70 нм. ТО, як і обробка СтВЧ, руйнують ці структури, і розмір цих одиниць зменшується в 10...30 разів. Менш гнучка

ження показали, що H_m чутлива як до виду додаткової обробки, так і її режиму. Для ФПМ Д-1 надійно підтверджено, що максимальні значення H_m спостерігаються при мінімальних і максимальних значеннях енергії обробки СтВЧ: H_m зростає в 1,5...2 рази. Тоді підвищує H_m \approx на 40%. Однозначної залежності зміни H_m від режимів обробки СтВЧ для ФПМ Д-2 встановити не вдалося. Відмічено, що коефіцієнт однорідності H_m практично не чутливий до додаткової обробки.

У п'ятій главі - "Дослідження стабільності експлуатаційних характеристик копій ОД-монолітів" - показано, що використання запропонованого методу вимірювання дифракційної ефективності η інформаційного мікрорельєфного шару дає можливість з мінімальними затратами використати його для вихідного контролю. Показано, що η ОД навіть при жорсткому /100°C/ тепловому старінні та імітації довготривалого зберігання /120 год/ не перевищує 10% вихідного значення, тобто ФПМ виявляється досить стійким до термоініційованих хімічних і структурних змін.

Враховуючи високі вимоги щодо архівоздатності ОД, вагомим експлуатаційною характеристикою є водостійкість ФПМ. Встановлено, що водопоглинання навіть при жорстких умовах /до 450 год/ вкрай незначне, про що свідчать величини констант швидкості набухання $\bar{k} \sim 10^{-3}$ год⁻¹ рівняння (9):

$$Q_t = Q_{\max} [1 - \exp(-\bar{k}t,)] \quad (9)$$

Також встановлено, що види і режими додаткової обробки суттєвого впливу на водопоглинання не мають.

Як зазначалося, високі вимоги ставляться до усадки /конtrakції/ ФПК і ФПМ ОД, рівнотовщинності і площинності виробів. Автоматично запропонована оснастка і спосіб ФХФ ОД з утворенням резервного /компенсуючого/ вільного об'єму ФПК, з якого в процесі УФ-отвердіння підсочується ФПК, яка компенсує природню контракцію ФПМ. Максимальна контракція спостерігається у ФПК Д-1 /3,75% при $t_e = 130$ хв/, а для ФПК Д-2 контракція не перевищує 3,5%.

Процес природнього старіння ФПМ моделювали штучним при різних температурних умовах. Встановлено, що при старінні спостерігаються два процеси, кожний із яких характеризується своєю константою швидкості і своєю енергією активації, які і визначають напрямки і особливості теплового старіння в цілому. Температурні залежності цієї константи описуються рівнянням (10):

$$k_i = A_i \cdot \exp(-B_i \cdot T^{-1}) \quad (10)$$

Прогнозована зміна ϵ_p і σ_p досліджених ФПМ при ігучному старінні наведена в табл.2.

Таблиця 2.

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

Режим, ФПМ	Пара-метр	час, роки			
		3	5	8	10
Д-1 вихідний	ϵ_p	0,69	0,50	0,39	0,37
	σ_p	0,89	0,79	0,65	0,58
Д-1 ТО	ϵ_p	0,94	0,78	0,61	0,52
	σ_p	1,02	0,99	0,90	0,84
Д-1 СтВЧ	ϵ_p	0,73	0,53	0,35	0,28
	σ_p	0,76	0,59	0,40	0,32
Д-2 вихідний	ϵ_p	0,91	0,86	0,79	0,74
	σ_p	0,89	0,83	0,74	0,70
Д-2 ТО	ϵ_p	0,67	0,70	0,77	0,84
	σ_p	0,82	0,74	0,65	0,61
Д-2 СтВЧ	ϵ_p	0,86	0,80	0,74	0,71
	σ_p	0,68	0,64	0,59	0,76

На стабільність властивостей позитивно впливає термообробка. Обробка СтВЧ в деякій мірі погіршує стабільність механічних властивостей, але з урахуванням реальних умов експлуатації таке зменшення не суттєве. ФПМ Д-2 більш стійкий до термостаріння, додаткові обробки не впливають на стабільність його властивостей при імітації довготривалого зберігання та експлуатації.

Для ФПМ Д-1 після моделювання зберігання на протязі 10 років прозорість T при $\lambda = 632,8$ нм дещо знижується $T_{вих} = 87,7\%$, $T_{ст} = 86,7\%$; для $\lambda = 825$ нм $T_{вих} = 89,8\%$, $T_{ст} = 89,8\%$ прозорість не міняється. Для ФПМ Д-2 спостерігається деяке пониження прозорості як в області 632,8 нм $T_{вих} = 85,9\%$, $T_{ст} = 81,7\%$; на $\lambda = 825$ нм прозорість не міняється $T_{вих} = 88,9\%$, $T_{ст} = 88,9\%$.

Автор висловлює щире подяку к.х.н. Ротеру Ю.А. за надану методичну і консультативну допомогу при виконанні цієї роботи.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Вивчені фізико-хімічні та фізико-механічні властивості ФПК на базі олігоефіркарбонатметакрилатних та олігоефіракрилатних сполук та ФПМ на їх основі. Підібрані оптимальні режими ФХФ в технології тиражування ОД. Для інтенсифікації процесу термообробки виробів запропоновано використовувати нагрів в електромагнітному полі, підібрані оптимальні режими обробки.

2. Вперше для ФПК на основі олігомерів ОЮМ-2 та МДФ-2 показаний пошаровий характер процесу ФХФ, встановлені основні кінетичні залежності.

3. Вперше встановлено, що незаполімеризована частина ФПК в процесі УФ-отвердіння мігрує на поверхню ФПМ, що суттєво впливає на кінетику його формування. Полімеризація в тонкому приповерхневому шарі /декілька нм/ закінчується при поглинутій енергетичній дозі порядку 40 кДж/м^2 .

4. Встановлено, що життєздатність ФПК та надмолекулярною структурою ФПМ, одержаного з них, можна керувати шляхом підбору олігомерів певної хімічної природи /зокрема, з наявністю системи спряжених зв'язків/, що входять до складу ФПК.

5. Підтверджено, що конвекційна термообробка ФПМ зменшує розміри областей флуктуації густини матеріалу, які пропорційні кількості оптичних осциляторів, що позитивно впливає на основні експлуатаційні властивості виробів. Обробка в електромагнітному полі дозволяє скоротити час цієї технологічної операції на 2-3 порядки.

6. Встановлено, що прозорість ФПМ перевищує 90%, показник заломлення знаходиться в межах $1,48 \dots 1,53$, подвійне променезаломлення мінімальне /до 10 нм/мм /. При цьому забезпечуються задовільні міцнісні і деформаційні властивості.

7. Моделювання процесу старіння показало, що процес природнього старіння досліджених матеріалів відбувається у дві стадії. На основі температурно-кінетичних досліджень встановлені кінетичні і енергетичні параметри цих стадій для обох ФПМ і різних видів режимів додаткових обробок.

Встановлений високий ресурс працездатності ФПМ на основі олігомерів ОЮМ-2 та МДФ-2. Особливо слід відмітити стабільність оптичних характеристик ФПМ в процесі довготривалого /не менше 10 років/ зберігання, що забезпечує високу архівоздатність ОД.

8. Запропоновано проводити вхідний технологічний контроль придатності ФПК для використання в технології тиражування ОД методом

ФХФ за однією характеристикою – її в'язкістю, збільшення якої од-
нозначно пов'язане зі зменшенням світлочутливості ФПК.

Контроль процесу фотополімеризації з достатньою коректністю
можна здійснювати за зміною електрофізичних характеристик.

Розроблені рекомендації щодо оптимізації процесу отвердіння
ФПК стосовно технології тиражування ОД.

Для вихідного контролю ОД розроблений метод і схема пристрою
оцінки якості поверхні мікрорельєфу інформаційного шару за дифрак-
ційною ефективністю.

Для прецизійних вимірювань коефіцієнту заломлення ФПМ запро-
понована методика і виготовлена відповідна оснастка для формуван-
ня зразків-призм. Вимірювання проводяться з використанням когерент-
них джерел світла і волоконних світловодів.

9. Результати досліджень використані для розробки нормативно-тех-
нічної документації на процес тиражування копій ОД методом ФХФ.

Основні положення дисертації опубліковані в роботах:

1. Гудзовская Л.А. Вопросы технологии тиражирования подложек-мо-
нолитов оптических дисков на основе олигоэфиркарбонатметакрилат-
тов// Тез.докл.2-й Всесоюзной научно-практической конференции мо-
лодых ученых и специалистов отрасли.-М.,1990.-С.107.
2. Мервинский Р.И., Спружевник Н.М., Коваленко Н.В., Копировс-
кая Н.И., Дорошенко В.А., Гудзовская Л.А. Оптимизация технологи-
ческих режимов изготовления подложек оптических дисков// Тез.докл.
Респ.науч.-техн.конф. "Перспективы развития и применения автома-
тизированной радиоизмерительной аппаратуры". - Минск, 1990.-С.71.
3. Гудзовська Л.О., Козак О.П., Мервінський Р.І. Вплив термічної
обробки струмами високої частоти на фізико-механічні та оптичні
властивості оптичних дисків-монолітів// Тези доп. ІУ Респ.конф.
"Молодь і розвиток в поліграфії". - Львів, 1990.-С.16.
4. Гудзовская Л.А., Мервинский Р.И. Физико-механические и оптиче-
ские свойства оптических дисков при обработке токами высокой частоты// Тез.докл. УІІ Респ.конф. по ВМС.-Рубежное, 1991. -С.209.
5. Мервинский Р.И., Ходосевич О.А., Гудзовская Л.А. Технология ти-
ражирования оптических дисков типа WORM методом фотохимического
формования//Тез.докл. Международной конф. по фотохимии СНГ. -
Киев, 1992.-С.127.
6. Мервинский Р.И., Гудзовская Л.А., Храповский В.А, Сопина И.М.
Фотополімеризаційноспособні композиції на основі олигокарбонат-

- метакрилата для технологии тиражирования оптических носителей информации. Сенситометрические и кинетические свойства// Журнал научной и прикладной фотографии, 1992.-Т.37.-№6.-С.473-481.
7. Мервинский Р.И., Гудзовская Л.А., Ротер В.Е. Контроль жизнеспособности и процесса отверждения фотополимеризующихся композиций// Технология и конструирование в электронной аппаратуре, 1992. - №3. - С.37.
8. Барановський І.В., Гудзовська Л.О., Мервінський Р.І., Ходосевич О.О. Пристрій та методика для дослідження дифракційної ефективності структури мікрорельєфу оптичних дисків.- Поліграфія і видавнича справа, 1992.-№27.-С.6-10.
9. Мервінський Р.І., Гудзовська Л.О., Попов М.М., Ротер В.А. Дослідження релаксаційних процесів фотополімерних матеріалів для оптичних носіїв інформації методом діелектричної спектроскопії//Тез. доп.звітної наук.-техн.конф. професорсько-викладацького складу, наукових працівників і аспірантів.-Львів,1993.-С.70.

Здобувач

Л.Гудзів

Гудзовська Л.О.

Підписано до друку 24.05.93. Формат 60x84/16.

Обсяг 1,25 друк.арк. Зам.493. Тираж 100. Безплатно.

Віддруковано офсетним способом в учбово-експериментальній друкарні Українського поліграфічного інституту

ім.Ів.Федорова

м.Львів-4, вул.Личаківська, 3.

1165955

Безплатно.

Ав 27.710