

Ірина ЄВЧУК

ВЛАСТИВОСТІ ФОТОЗАТВЕРДЖУВАНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ АКРИЛАТНИХ МОНОМЕРІВ

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України

Досліджено оптичні та адгезійні властивості УФ-затверджених акрилатних композицій, а також виміряно їхнє набрякання в органічних розчинниках. Одержані результати можна використати, вибираючи склад композицій для виготовлення реплік у виробництві оптичних носіїв інформації.

Невпинне зростання потоку інформації зумовлює стрімкий розвиток інформаційних технологій. Останніми роками активно розвиваються багатошарові засоби оптичного запису, які дають змогу значно збільшити інформаційні можливості порівняно з одношаровими дисками. Зокрема, велика кількість досліджень присвячена розробці багатошарових флуоресцентних носіїв інформації, для яких характерними є висока щільність записування, контрастність і співвідношення сигнал-шум [1–5]. Високі вимоги ставлять до рельєфонесучого шару. Матеріал репліки повинен мати стійкість до розчинників, які використовують для утворення інформаційного шару, бути оптично прозорим і однорідним. Важливими параметрами матеріалів для рельєфоутворюючих шарів є також здатність легко відділятися від нікелевої матриці (зусилля відриву репліки від гладкої, без мікрорельєфу, поверхні матриці має становити 0.02 кГ/см^2) і водночас висока адгезія до скляного або пластмасового підкладу. Зусилля відриву затвердженої плівки компаунда від пластмасової і скляної поверхні повинно становити не менше 5 кГ/см^2 .

Як матеріали для виготовлення реплік використовують моно- або поліфункціональні мономери й олігомери з ненасиченими зв'язками: вінільні мономери, поліфункціональні вінільні олігомери, ненасичені поліефіри, дієнові олігомери [6].

Щоб підібрати оптимальний склад композиції для забезпечення найкращої адгезії репліки до пластмасового підкладу, провели вимірювання адгезії плівок, виготовлених з різних полімерів акрилового ряду. Вибір диакрилатів зумовлений їхньою високою реакційною здатністю при фотополімеризації. Плівки одержували методом фотополімеризації рідкого компаунда, нанесеного на тверду основу, розташовану на роторі центрифуги (так званий метод spin-coating). Цей метод застосовують у масовому виробництві, оскільки він забезпечує високу продуктивність і точність

копіювання мікрорельєфу. Товщина плівок становила 100–120 мкм, діаметр — 20 мм. Адгезію плівок характеризували міцністю на відрив за тверджених композицій на приладі Tiratest 2200 R 7/90.

Одержано такий результат: для всіх плівок, виготовлених з диакрилатів — тетраметилендіакрилату (ТМДА), гексаметилендіакрилату (ГМДА), диетиленглікольдіакрилату (ДЕГДА) — і метакрилату 4, 7, 9, 12, 15, 17, 20-гептаокса-2,22-диметил-1,22-трикозадієн-3,8,16,21-тетраону (ОКМ-2), зусилля відриву перевищувало 60 кг/см², що узгоджується з уявленнями про реалізацію високої адгезійної міцності за рахунок адсорбції поліарних груп акрилатної складової полімеру до субстрату подібної природи.

Для оцінки величини адгезії полімерних плівок до твердих субстратів звичайно застосовують термодинамічний підхід [7–10]. Як відомо [11], головною умовою високої адгезії вважається добра змочуваність твердої поверхні полімером. Величина крайового кута змочування твердої поверхні полімером є об'єктивною характеристикою змочування, оскільки визначається в'язкістю рідини, яка суттєво впливає на заповнення мікротріщин і щілин, витіснення бульбашок повітря з поверхні.

Термодинамічну роботу адгезії полімеру до поверхні можна обчислити за рівнянням Дюпре-Юнга

$$W_a = \sigma (1 + \cos \theta), \quad (1)$$

де σ — поверхневий натяг полімеру;
 $\cos \theta$ — крайовий кут змочування.

Поверхневий натяг полімерів ми вважали за доцільне визначити за допомогою рефрактометричного методу. Цей метод вважають сьогодні найбільш фізично обґрунтованим, у чому переконує зіставлення знайдених з рефрактометричних даних значень σ для великої кількості полімерів з багатьма їхніми параметрами: діелектричною проникністю, мольною енергією когезії, величиною ван-дер-ваальсівського об'єму макромолекул і ін. [12, 13]. Коефіцієнти кореляції характеризувались високими значеннями.

У [14] запропоновано спрощений вираз для обчислення поверхневої енергії

$$\sigma = 286 ((n^2-1)/(2n^2+2)) - 28.6 \quad (2)$$

де n — показник заломлення речовини.

Обчислені за допомогою (2) і визначені експериментально значення роботи адгезії при нанесенні полімерів на скляний підклад наведено в табл. 1.

Відсутність достатньої доброї кореляції між розрахованою термодинамічною роботою адгезії і адгезійною міцністю можна пояснити складністю врахування численних факторів, вплив кожного з яких на адгезію полімерів детально поки-що не з'ясовано.

Міцність адгезійного зчеплення може бути значно посилена шляхом введення в матрицю речовин, які утворюють додаткову сітку зв'язків між субстратом і полімером. З цією метою в полімеризаційну систему на стадії полімеризації вводили поліефірну ненасичену смолу ПН-15 і епоксиданову смолу ЕД-20 в кількості від 10 до 80 %. Одержані дані з вимірювання зусилля відриву плівок, утворених фотозатвердженням композицій зазначеного складу, показано на графіку (рис. 1).

Таблиця 1

Адгезія полімерів до скляної поверхні

Полімер	Експ. W_a , кГ/см ²	Показник заломлення n_D^{20}	$\cos \theta$	σ , мН/м	W_a , кГ/см ²
ТМДА	25.2	1.4565	0.8970	22.5940	42.8610
ГМДА	35.7	1.4575	0.9682	22.7656	44.8073
ДЕГДА	28.4	1.4581	0.9121	22.4510	42.9286
ОКМ-2	30.3	1.4623	0.9038	23.2804	44.3212

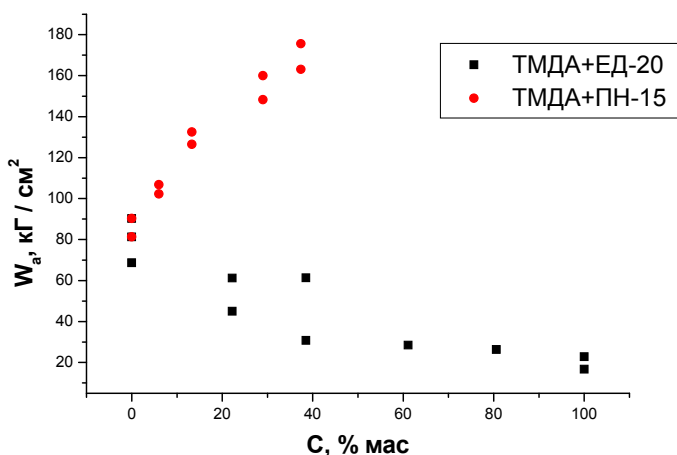


Рис. 1. Зусилля відриву фотополімерних плівок від скляної поверхні.

Як видно, при додаванні до полімерної композиції полієфірної ненасиченої смоли ПН-15 адгезія одержаної плівки до скла збільшується у всьому діапазоні концентрацій. Якщо вміст смоли становить 40 %, то адгезійна міцність збільшується в ~ 2 рази порівняно з чистим полімером. Це можна пояснити високою міцністю шивки, що характеризується наявністю фізичної та хімічної сітки. Фізична сітка забезпечує перерозподіл механічних напруг в об'ємі полімеру в процесі деформування [15]. У цьому, очевидно, і полягає причина високих міцнісних властивостей одержаних полімерних композицій.

Інша картина простежується при додаванні епоксидіанової смоли ЕД-20. У цьому випадку спостерігаємо послаблення адгезії зі збільшенням вмісту епоксидної смоли в композиції. Відомо, що фізико-механічні властивості композитів визначаються їхньою структурою. Тому була зроблена спроба оцінити густоту шивки епоксиакрилового полімеру по зміні маси зразків одержаних композицій в ацетоні. Одержані дані наведено в табл. 2. Простежується зменшення маси зразків у першу і другу добу, що свідчить про деструктивні процеси в матеріалі. Очевидно, у цьому випадку формується більш неоднорідна полімерна структура і при кімнатній температурі відбувається часткове руйнування фізичної сітки — в

розчин вимиваються хімічно незв'язані молекули. Як відомо [15], внаслідок великої кількості хімічних і фізичних зв'язків у системі збільшується жорсткість полімеру, знижується мобільність полімерних ланцюгів, що перешкоджає адсорбції полярних груп на поверхні. Це і визначає зниження адгезійних характеристик одержаної плівки.

Таблиця 2

Зміна маси зразків композицій (в % до поч. маси) в ацетоні

№ за пор.	Склад композиції	Перша доба	Друга доба
1	ТМДА+10%ЕД-20	1.8	1.9
2	ТМДА+20%ЕД-20	2.1	3.4
3	ТМДА+40%ЕД-20	7.8	8.1
4	ТМДА+60%ЕД-20	15.7	17.1
5	ТМДА+80%ЕД-20	21.5	25.4

Отже, достатня адгезійна міцність цих композицій до скляної поверхні забезпечує можливість виготовлення репліки на підкладах з цих матеріалів і експлуатаційну надійність готових дисків.

Фотополімерна композиція для виготовлення репліки оптичних дисків повинна мати добрі оптичні характеристики в рідкому та затверділому стані. Компаунд не повинен розсіювати світло, коефіцієнт заломлення готової репліки повинен перебувати в межах 1.51 ± 0.2 . Подвійне променезаломлення репліки у діапазоні довжин хвиль 0.6 – 0.9 мкм повинно становити не більше 50 нм/мм.

Показник заломлення диакрилатів вимірювали за допомогою рефрактометра ИРФ-454Б. Одержані дані та розраховані для цих диакрилатів значення молярної рефракції наведено в табл. 3. Також виміряно оптичні характеристики композицій диакрилатів із смолами ЕД-20 і ПН-15 в рідкому стані і одержаних УФ-затвердженням плівок з додаванням 1 % фотоініціатора — 2,2-диметоксі-1,2-дифенілетан-1-ону (IRGACURE 651) (табл. 4, 5).

Таблиця 3

Оптичні характеристики диакрилатних мономерів

№ за пор.	Мономер	Показник заломлення, n_D^{20}	Молярна рефракція, R (м ³ моль ⁻¹)
1	ТМДА	1.4565	51.6
2	ГМДА	1.4575	61.3
3	ДЕГДА	1.4588	63.5
4	ДПГДА	1.4503	62.4

З наведених даних видно, що показники заломлення композицій збільшуються із збільшенням вмісту епоксидної смоли, однак, для фотозатверділих композицій перебувають у допустимих межах. Аналогічні результати одержали для композицій з полієфірною ненасиченою смолою ПН-15. Подвійне променезаломлення плівок, одержаних УФ-затвердженням композицій, вимірювали за допомогою полярископа-поляриметра ПКС-250М, не перевищувало 50 нм/мм.

Таблиця 4

Оптичні характеристики фотокомпозицій ГМДА з ЕД-20

№ за пор.	Склад композиції	Показник заломлення, n_D^{20}	
		До фотозатвердження	Після фотозатвердження
1	ГМДА	1.4575	1.5031
2	ГМДА+10%ЕД-20	1.4685	1.5067
3	ГМДА+20%ЕД-20	1.4725	1.5090
4	ГМДА+40%ЕД-20	1.4885	1.5105
5	ГМДА+60%ЕД-20	1.4942	1.5120
6	ГМДА+80%ЕД-20	1.5010	1.5130

Таблиця 5

Оптичні характеристики фотокомпозицій ТМДА з ЕД-20

№ за пор.	Склад композиції	Показник заломлення, n_D^{20}	
		До фотозатвердження	Після фотозатвердження
1	ТМДА	1.4565	1.5081
2	ТМДА+10%ЕД-20	1.4622	1.5097
3	ТМДА+20%ЕД-20	1.4660	1.5112
4	ТМДА+40%ЕД-20	1.4797	1.5125
5	ТМДА+60%ЕД-20	1.4980	1.5138
6	ТМДА+80%ЕД-20	1.5015	1.5193

Оскільки плівки-репліки можна використовувати у виробництві багатшарових оптичних дисків, то виміряли подвійне променезаломлення 4 – 6 реплік, накладених одна на одну. Подвійне променезаломлення такого “блоку” також становило 50 нм/мм, що відповідає вимогам до реплік.

Важливо було також дослідити хімічну стійкість цих композицій до дії органічних розчинників — їх можна використовувати під час нанесення на репліку інформаційного шару.

Дію розчинників вивчали при двох температурах — 20°C і 50°C. Попередньо виготовлені дископодібні зразки фотозатверділої композиції (ТМДА + 20 % ЕД-20) товщиною 400–500 мкм і вагою ~ 0.1 г поміщали в закриті бюкси і термостатували. Зразки зважували на електричній вазі з точністю до ± 0.0002 г. Одержані результати з набрякання полімерної композиції в різних розчинниках подано в табл. 6.

Відомо, що властивості сітчастих полімерів визначаються структурою та регулярністю полімерної сітки, хімічною природою блоків полімеру і частотою розташування хімічних і фізичних вузлів [14, 15]. У [16] наведено дані, які засвідчують, що зі збільшенням епоксидного мономера у кополімері набрякання зменшується, що пояснюють збільшенням частки гідрофобного мономера, а також кращою упаковкою ланок кополімеру.

Очевидно, що у нашому випадку при набряканні епоксіакрилатної композиції при кімнатній температурі не вдається повністю зруйнувати її фізичну сітку, полімер характеризується високим ступенем зшивки у

зв'язку з наявністю хімічної і фізичної сіток. Цим можна пояснити малий ступінь набрякання цієї полімерної композиції у згаданих розчинниках. У розчинниках 1,4-діоксан, гексан, толуол, бензол, циклогексан, циклогексанол, циклогексанон, ізопропіловий спирт, формамід, мета-ксилол, бутиловий ефір акрилової кислоти набрякання зразків полімерної композиції не простежували протягом трьох діб. Запропонований вміст епоксидної складової в фотополімерній композиції забезпечує хімічну стійкість матеріалу до багатьох розчинників, які можуть бути рекомендовані для застосування при нанесенні інформаційних шарів

Таблиця 6

Набрякання фотополімерної композиції (ТМДА + 20 % ЕД-20) в органічних розчинниках

№ за пор.	Розчинники	Приріст маси зразка, (%)					
		Перша доба		Друга доба		Третя доба	
		20°C	50°C	20°C	50°C	20°C	50°C
1	Ацетон	2.1	2.4	3.4	6.0	2.3	7.1
2	Хлороформ	0.3	3.8	2.2	15.8	10.6	22.6
3	Диметил-сульфоксид	0.2	2.0	0.8	2.4	2.9	4.2
4	Диметил-формамід	0.1	0.4	0.5	7.7	2.2	10.1
5	Етилацетат	0.9	1.1	1.6	1.8	2.2	2.6
6	Трихлоретилен	0.3	0.5	0.6	0.9	1.2	2.0
7	Бутилацетат	0.4	0.7	1.3	1.6	2.7	3.5
8	Ацетофенон	0.4	0.4	0.7	0.8	1.2	1.5

Отже, на основі диакрилатів може бути підібраний склад фотополімерних композицій з набором потрібних адгезійних та оптичних властивостей, а також хімічною стійкістю до багатьох розчинників, що допоможе використовувати їх для виготовлення матеріалу реплік, записуючи оптичну інформацію на багатошарових дисках.

ЛІТЕРАТУРА

1. Патент WO 00/05624 (G03C 1/73, G11B 7/24), опубл. 03.02.2000.
2. Патент US 6,027,855, опубл. 22.02.2000.
3. Патент US 6,338,935B1, опубл. 15.01.2002.
4. Патент WO 02/11050A2 (G06K), опубл. 07.02.2002.
5. Патент WO 02/47012A2 (G06K), опубл. 13.06. 2002.
6. Рот А.С., Цюпко Ф.І. і ін. Лакофарбові матеріали. — 1987. №5. С. 15-17.
7. Ліпатов Ю.С. Фізико-хімія наповнених полімерів. — К.: Наук. думка, 1967.
8. Ліпатов Ю.С., Мишко В.І. Про зв'язок адгезії з термодинамічними параметрами полімерів // Високомолек. спол. Сер.А. — 1974. — Т. 16, № 5. — С. 1148 – 1151.

9. Берлін А.А., Басін В.Є. Основи адгезії полімерів. — М.: Хімія, 1974.
10. Ліпатов Ю.С. Міжфазні явища в полімерах. — К.: Наук. думка, 1980.
11. Вакула В.Л., Приतिकін Л.М. Фізична хімія адгезії полімерів. — М.: Хімія, 1984, С. 45.
12. Пугачевич П.П., Жалсатон Б.В. // Журн. фіз. хімії. — 1982. — Т. 56, № 3. — С. 764.
13. Parazian H.A. // J. Amer. Chem. Soc. — 1971. — № 22. — P. 5634 – 5636.
14. Іржак В.І., Розенберг Б.А., Єніколопян Н.С. Сітчаті полімери. — М.: Наука, 1979.
15. Берлін А.А., Корольов Г.В., Кефелі Т.Я. та ін. Акрилатні олігомери і матеріали на їх основі. — М.: Хімія, 1983.
16. Артюхов А.А., Шпільман М.І. // Пластичні маси. — 2002. — №9. — С. 32–37.

SUMMARY

Iryna YEVCHEUK

PROPERTIES OF PHOTOCURED COMPOSITIONS ON THE BASIS OF ACRYLATES

Department of Physical Chemistry of Combustible Minerals L. M. Lytvynenko Institute of Physico-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine

Optical and adhesion properties of UV-cured acrylic compositions as well as their swelling in organic solvents were investigated. The results obtained may be used when choosing compositions for replicas of optical information carriers production.