

Оптическое формирование и транспорт локальной области с повышенным содержанием нейтрального компонента в слое фотополимеризующейся композиции

С. Н. Менсов^{+*1)}, М. А. Морозова^{+*}, Ю. В. Полупштайцев^{*}

⁺Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

^{*}Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия

Поступила в редакцию 10 сентября 2018 г.

После переработки 13 сентября 2018 г.

Показана возможность реализации стимулированного движением границы света и тени инициирующего излучения диффузионного процесса формирования в слое фотополимеризующейся композиции локальной области с повышенной концентрацией нейтрального компонента и транспорта ее в заданный участок полимеризуемой среды. Методом численного моделирования определены зависимости трассы формирования, ширины и амплитуды движущейся локальной неоднородности нейтрального компонента от скорости перемещения границы освещенности вдоль полимеризуемого слоя. Приведены результаты эксперимента.

DOI: 10.1134/S0370274X18200122

Оптически стимулированные диффузионные процессы в фотополимеризующихся композициях (ФПК) с подвижным нейтральным компонентом (НК) позволяют одностадийно – в ходе полимеризации – создавать стабильные среды с заданным неоднородным распределением концентрации НК в полимере. При воздействии на слой такой среды неоднородным световым потоком формируются градиенты концентрации мономера и за счет процесса взаимодиффузии противоположные им градиенты НК, которые в итоге сохраняются в неподвижном полимере. Данный механизм реализуется на локальных участках с градиентом интенсивности. Он эффективен для оптической записи объемных голограмм и фазовых решеток стационарными периодическими и квазипериодическими распределениями интенсивности светового поля, когда размер формируемых концентрационных неоднородностей не превышает диффузионный масштаб ФПК [1, 2]. Для ФПК на основе олигомеров диффузионный масштаб (трасса диффузионного массопереноса жидких компонентов композиции за время полимеризации) составляет 1–50 мкм [3]. В то же время, наличие локальных участков с повышенной концентрацией НК, разнесенных на большее расстояние в однородном полимерном слое, позволяет создавать и другие изделия с распреде-

ленными функциональными свойствами: локально деформируемые полимерные конструкции, оптические печатные платы с планарными волноведущими структурами. В работе исследована возможность реализации диффузионных процессов локального накопления НК на начальном этапе полимеризации и последующего транспорта этой концентрационной неоднородности без изменения ее формы в заданный участок полимеризуемой среды за счет воздействия на ФПК нестационарным световым потоком – движением границы света и тени вдоль полимеризуемого слоя.

Численное моделирование процесса оптического формирования локальной концентрационной неоднородности НК и ее транспорта вдоль слоя ФПК проводилось в рамках диффузионной модели неоднородной фотополимеризации [4] при условии малой подвижности формирующегося полимера [5]:

$$\begin{cases} \partial N/\partial t = D_{NM}(M\Delta N - N\Delta M), \\ P(x, t) = (1 - N)[1 - \exp\{-(H(x, t)/H_0)^\gamma\}], \\ M + N + P = 1. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь M , N и P – массовые доли мономера, НК и полимера, D_{NM} – коэффициент взаимодиффузии НК и мономера, H_0 и γ – параметры, характеризующие контраст композиции. Распределение интенсивности, интерпретирующее движение границы света и тени

¹⁾e-mail: mensov@rf.unn.ru

с постоянной скоростью v , задавалось “скользящей” ступенчатой функцией:

$$I(x, t) = \begin{cases} I_0, & x \leq vt, \\ 0, & x > vt. \end{cases} \quad (2)$$

Соответственно, распределение экспозиции определялось выражением:

$$H(x, t) = \int_0^t I(x, t) dt = \begin{cases} H_0(vt - x)/v\tau, & x \leq vt, \\ 0, & x > vt, \end{cases} \quad (3)$$

где $\tau = H_0/I_0$ – характерное время полимеризации. Начальная концентрация НК в композиции была однородна и имела значение N_0 .

При движении границы света и тени инициирующего полимеризацию излучения вдоль слоя ФПК в нем образуется область с повышенным содержанием НК (рис. 1), размер которой составляет несколько

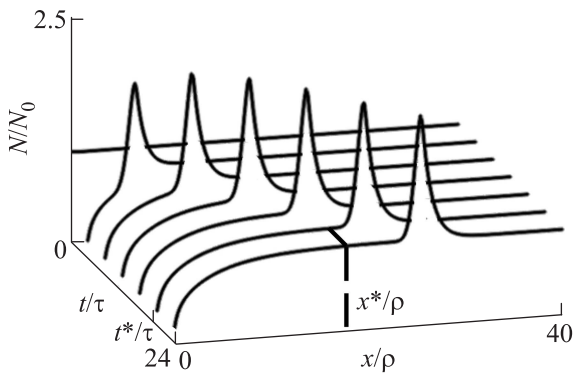


Рис. 1. Распределение концентрации НК вдоль полимеризуемого слоя ФПК при движении границы освещенности со скоростью $v = \rho/\tau$ в последовательные моменты времени ($N_0 = 0.05, \gamma = 2$)

диффузионных масштабов $\rho = (D_{NM}\tau)^{0.5}$. Она перемещается вместе со световой границей. На начальном участке амплитуда этой неоднородности увеличивается с ростом пройденного расстояния. Однако по мере увеличения амплитуды $N(x)$ увеличивается и градиент $\nabla N(x)$, который в области $x < vt$ препятствует вытеснению НК из освещенной области. В результате, после прохождения границей освещенности за время t^* некоторого расстояния $x = vt^*$, при $t > t^*$ амплитуда неоднородного распределения НК перестает меняться. В этом случае при $t > t^*$ и форма распределения $N(x)$ практически неизменна, а также становится однородной и равной исходному значению N_0 концентрация нейтрального компонента по обе стороны от этой движущейся локальной неоднородности НК. Следовательно, в данном процессе су-

ществует трасса ($0 < x < x^*$) установления стационарного режима перемещения неоднородности НК вдоль оси x (см. рис. 1), где значение x^* можно определить из условия $N(x^*, t^*) \approx N_0$ при $x^* < v(t^* - 2\tau)$ в области предельной конверсии мономера за время 2τ .

Величина x^* существенно зависит от скорости движения световой границы v (рис. 2). Чем меньше

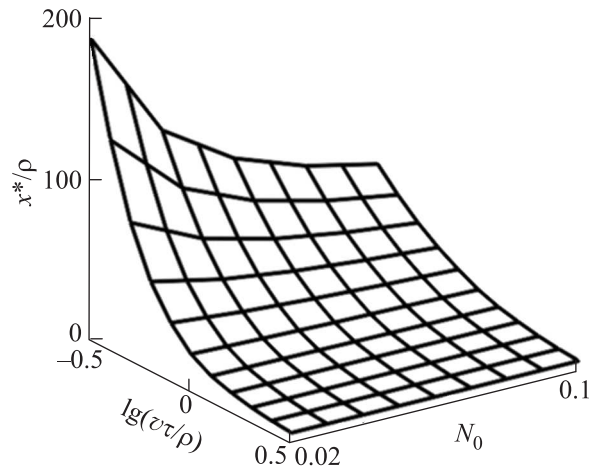


Рис. 2. Зависимость трассы установления амплитуды $N(x)$ от скорости движения границы освещенности (v) и начального содержания НК (N_0) в составе ФПК ($N_0 - N(x^*, t^*) = 0.01N_0$)

значение v , тем меньшее расстояние проходит граница освещенности за время образования полимера и, следовательно, более резкие градиенты компонентов композиции формируются в приграничной области. Поэтому при малых v нейтральный компонент вытесняется эффективнее, а остаточное содержание НК в полимере достигает значения N_0 на большем расстоянии x^* . Также необходимо отметить, что при большем исходном содержании НК в ФПК, большее его количество остается в освещенном участке полимерного слоя после окончания в нем процесса полимеризации. Поэтому для больших N_0 координата x^* меньше (см. рис. 2).

Система уравнений (1)–(3) допускает замену переменных: $N(x, t) = N(\xi), P(x, t) = P(\xi), H(x, t) = H(\xi)$, где $\xi = (x - vt)$ [6]. В этом случае с учетом (3) уравнения (1) принимают вид:

$$\begin{cases} \frac{dN}{d\xi}(1 - P) + \left(\frac{dP}{d\xi} + \frac{v\tau}{\rho^2}\right)N = \frac{v\tau}{\rho^2}N_0, \\ P(\xi) = \begin{cases} (1 - N)[1 - \exp\{-(-\xi/v\tau)^\gamma\}], & \xi \leq 0, \\ 0, & \xi > 0, \end{cases} \end{cases} \quad (4)$$

Для исследования поведения сформированной движением границы освещенности локальной неоднородности НК на расстояниях $x > x^*$, когда $t > t^*$ и соответственно, $N(x^* < x < v(t - 2\tau), t) \approx N_0$ (см. рис. 1), численно анализировалось решение системы уравнений (4) с граничными условиями $N(\xi = -\infty) = N_0$ и $N(\xi = \infty) = N_0$. Вид распределения $N(\xi)$ при разных значениях v представлен на рис. 3. Когда $v < \rho/\tau$, стимулированные нестацио-

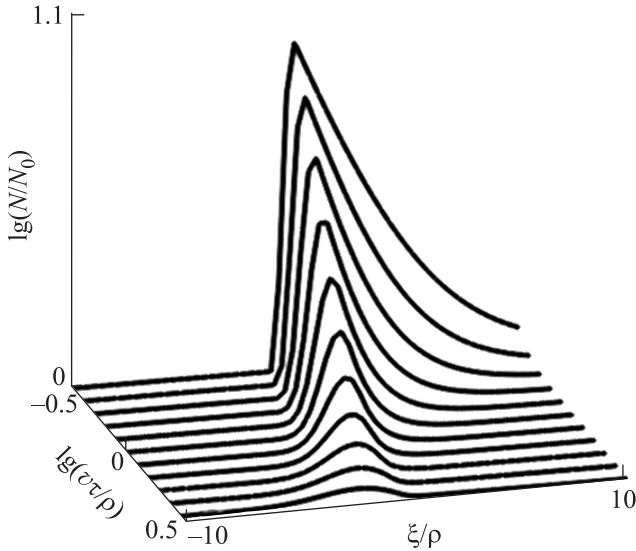


Рис. 3. Распределение $N(\xi)$ в движущейся локальной неоднородности НК при разных значениях v ($N_0 = 0.05$, $\gamma = 2$)

нарным световым потоком процессы взаимодиффузии в ФПК формируют локальную неоднородность НК с существенной амплитудой ($N_{\max} - N_0$) $> N_0$, несмотря на то, что в теневой области ($\xi > 0$) при таких значениях v более эффективно и сглаживание этой неоднородности за счет диффузии. При $v < \rho/\tau$ положение максимума (ξ_{\max}) распределения $N(\xi)$ практически совпадает с положением границы света и тени ($\xi = 0$), воздействующего на ФПК светового потока (см. рис. 4). В отличие от монотонной зависимости $N_{\max}(v)$ и $\xi_{\max}(v)$ (см. рис. 3, 4) эффективная ширина ($\Delta\xi$) сформированной неоднородности НК имеет экстремум (см. рис. 4). Дело в том, что размеры нарастающего ($\xi < \xi_{\max}$) и спадающего ($\xi > \xi_{\max}$) участков распределения НК по-разному зависят от величины v : ширина области нарастания $N(\xi)$ увеличивается с уменьшением v , а ширина спадающего участка $N(\xi)$ меньше при больших v .

Таким образом, перемещая с постоянной скоростью границу света и тени иницирующего полимеризацию излучения вдоль слоя ФПК, можно осуще-

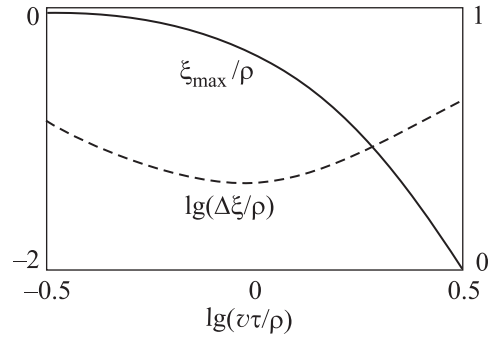


Рис. 4. Зависимость положения максимума ξ_{\max} и эффективной ширины $\Delta\xi$ (по уровню e^{-1}) распределения $N(\xi)$ от v ($N_0 = 0.05$, $\gamma = 2$)

ствить формирование на начальном участке движения и дальнейшее перемещение на протяженное расстояние локальной концентрационной неоднородности НК с амплитудой, превышающей N_0 . Для $v \sim \rho/\tau$ размер неоднородности минимален и составляет порядка 2ρ . При этом по обе стороны от этой неоднородности концентрация НК будет оставаться неизменной. Сформированную локальную концентрационную неоднородность НК после перемещения ее в заданный участок слоя ФПК можно зафиксировать однородным излучением с большей интенсивностью, чем I_0 (2) [7]. В этом случае быстрая полимеризация ФПК в области $x > vt$ (см. рис. 1) исключит дальнейшее изменение распределения $N(x)$, которое останется стабильным в полностью заполимеризованном слое.

Такой процесс неоднородной фотополимеризации нестационарным излучением был экспериментально реализован в слое ФПК на основе ОКМ-2 [8] толщиной 20 мкм. Данная ФПК отверждается видимым излучением. При освещенности световым потоком 10 кЛк для нее $\tau \approx 10$ с. В качестве НК использован бутанол в количестве 5 масс. % ($N_0 = 0.05$). Для такой среды $D_{NM} \approx 10^2$ мкм²/с, и, соответственно, $\rho = (D_{NM}\tau)^{0.5} \approx 30$ мкм. В этом случае скорость движения границы освещенности, необходимая для формирования и транспорта наиболее узкой локальной неоднородности НК, должна иметь значение $v = \rho/\tau \approx 3$ мкм/с (см. рис. 4). При таких параметрах полимеризации трасса формирования неизменного по форме бегущего локального распределения $N(x - vt)$ будет составлять $x^* \approx 0.5$ мм (см. рис. 2). Для создания необходимого нестационарного распределения интенсивности использовался DLP проектор с дополнительной оптической системой, формирующей Full HD изображение размером 3.2×5.8 мм с разрешением 3 мкм [9]. Был реализован режим рас-

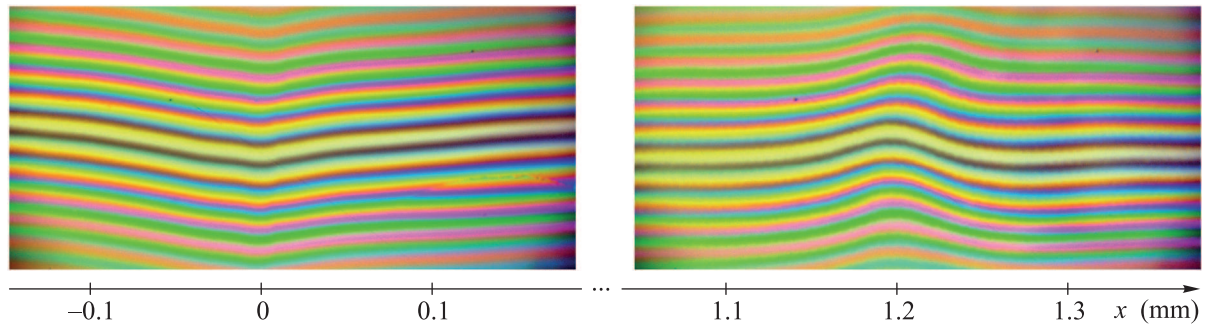


Рис. 5. (Цветной онлайн) Интерферограмма, характеризующая распределение показателя преломления в заполимеризованном слое в области начала движения ($x = 0$) и в месте остановки ($x = 1.2$ мм) границы освещенности

ширяющегося светлого участка инициирующего полимеризацию излучения – движения с одинаковой скоростью $v = 3$ мкм/с двух границ света и тени в противоположных направлениях от центра изображения (из сечения $x = 0$). После прохождения этими границами расстояния 1.2 мм проводилась фиксация полученного распределения $N(x)$ однородным светом с освещенностью 50 кЛк. Созданное распределение НК в полимерном слое анализировалось с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4М. Полученное изображение приведено на рис. 5, где поднятие интерференционных полос свидетельствует об уменьшении показателя преломления в соответствующем сечении по x .

Принимая во внимание, что показатель преломления бутанола меньше, чем у ОКМ-2, и, соответственно, оптическая плотность сформированного полимерного слоя будет меньше при больших концентрациях НК, на полученной интерферограмме, как и в результатах численного моделирования (рис. 1), можно выделить начальный участок вытеснения НК из полимерного слоя ($x < 0.5$ мм) и сформированную локальную неоднородность с повышенной концентрацией НК, перемещенную границей света и тени на расстояние $x = 1.2$ мм.

Таким образом, движением границы света и тени инициирующего полимеризацию излучения вдоль слоя ФПК с нейтральным компонентом можно реализовать волновой режим формирования и транспорта локальной области с повышенным содержанием НК без изменения ее формы. Поскольку массовая доля НК вне области ее локализации не изменяет-

ся, то после дополимеризации образца однородным излучением сформировавшаяся неоднородность будет окружена однородным полимерным слоем. Большие по амплитуде концентрационные неоднородности НК можно формировать при меньших скоростях движения границы освещенности, однако при этом будет длиннее участок установления волнового процесса массопереноса НК.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект # 15-13-00137).

1. А. В. Вениаминов, В. В. Могильный, *Оптика и спектроскопия* **115**(6), 1014 (2013).
2. Y. Tomita, E. Hata, K. Momose, Sh. Takayama, X. Liu, K. Chikama, J. Klepp, Ch. Pruner, and M. Fally, *J. Mod. Opt.* **63**(S3), S1 (2016).
3. А. Л. Лонин, С. Н. Менсов, Ю. В. Полуштайцев, *Письма в ЖЭТФ* **79**(11), 643 (2004).
4. М. А. Батенькин, С. Н. Менсов, А. В. Романов, *Оптика и спектроскопия* **104**(1), 149 (2008).
5. В. В. Обуховский, Т. Н. Смирнова, *Оптика и спектроскопия* **74**(4), 778 (1993).
6. А. Д. Полянин, В. Ф. Зайцев, А. И. Журов, *Методы решения нелинейных уравнений математической физики и механики*, Физматлит, М. (2005).
7. С. Н. Менсов, Ю. В. Полуштайцев, *Квантовая электроника* **42**(6), 545 (2012).
8. С. Н. Менсов, Ю. В. Полуштайцев, *Энциклопедия инженера-химика* **3**, 2 (2010).
9. М. А. Baten'kin, S. N. Mensov, M. A. Morozova, and Yu. V. Polushtaytsev, *J. Polymer Research* **22**(12), 247 (2015).