

УДК 544.522: 544.525

Розробка та дослідження фотополімеризаційних наноконкомпозитів з керованими властивостями для технологічних процесів у поліграфії

В.Г. Сисюк¹, В.М. Гранчак², П.М. Давискиба¹, Н.Г. Угро¹, Л.І. Зель¹

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна; sisyk.valentina@gmail.com

²Інститут фізичної хімії імені Л.В. Писаржевського НАН України
31, пр-т Науки, Київ, 03028, Україна

Розроблені кремнійорганічні модифікатори. Досліджені особливості для використання при створенні фотополімеризаційноздатних наноконкомпозитів (ФПК) промислового метилфункціонального силану та синтезованого епоксидноаміносілоксанового олігомеру. Модифікація композицій забезпечила можливість регулювати фотохімічні та фізико-механічні властивості відповідно до технології застосування у поліграфічній промисловості, замінити імпортовані матеріали, покращити якість продукції, удосконалити технологічні процеси, значно розширити область застосування. Досліджено основні технологічні та експлуатаційні властивості ФПК, визначено оптимальну концентрацію модифікаторів у складі наноконкомпозитів, що дає змогу використовувати їх для виготовлення етикеток, пакувальних матеріалів, фотоадгезивів, лаків, трафаретних форм, штампів, рельєфно-красочних зображень шрифту Брайля для незрячих та інших фотоактивних матеріалів. Проведено виробничі випробування на поліграфічних підприємствах Києва та Львова.

Ключові слова: фотополімеризація, олігомерні модифікатори, фотоактивність, наноконкомпозити, кремнійорганічні олігомери, полімерна матриця, адгезія.

Вступ.

Проблема створення нових фотополімеризаційних матеріалів з необхідним комплексом фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей завжди була актуальною і на сьогодні вирішується включенням у полімерну матрицю певної кількості структурованих фрагментів з формуванням нанорозмірних систем для отримання композиційних матеріалів різного призначення [1–3]. Для розробки таких матеріалів перспективне застосування кремнійорганічних модифікаторів, за допомогою яких можна змінювати і регулювати фотохімічні та оптичні властивості матеріалів, їхні електро-провідні, міцнісні, адгезійні та теплопровідні характеристики [4–6]. Основними факторами, що впливають на ті чи інші властивості, зазвичай є природа органічного замісника модифікатора, молекулярна маса. Крім того, включення нових замісників дає можливість при збереженні деяких характерних властивостей кремнійорганічного модифікатора включати в них реакційноздатні групи, наприклад амідні чи акрилатні. Такі модифікатори можна використовувати для отримання матеріалів з підвищеною світлочутливістю та з високими адгезійними і міцнісними характеристиками.

Органо-неорганічні полімерні матеріали на основі

кремнію відкривають можливості створення нових композитів для нанесення та полімеризації на різних поверхнях, а також склеювання під дією УФ-опромінування в поліграфічних технологіях та оптоелектроніці. Проте такі матеріали, які в основному містять органічні складові, мають, як правило, невисоку теплову стабільність, недостатні фізико-механічні характеристики (абразивна стійкість, міцність до подряпин, твердість і т.п.) та невисокі оптичні властивості. Більш перспективним напрямом є розробка гібридних композиційних матеріалів, що включає додавання в органічну матрицю неорганічних часток. Це можуть бути наночастки оксидів металів як наприклад, кремнезем, який досить доступний у промисловості, так і модифікуючі добавки кремнійорганічних сполук [7, 8]. Проте висока гідрофільність і специфічність поверхні кремнезему та інших наноксидів приводять до нерівномірності їх дисперсії в органічних матеріалах, надмірної скупченості в покриттях, високої в'язкості композиційних сумішей та зменшення швидкості фотополімеризації при їх додаванні до фотополімеризаційноздатних композицій, що приводить до значного зменшення його використання. Щоб вирішити ці проблеми, проводять

модифікацію нанокремнезему. Відомо, що модифікація вінілсиланом або акрилсиланом покращує дисперсію наноматеріалу в органічній матриці. Акрилсилан зв'язується з іншими складовими матеріалу, що приводить до покращення фізико-хімічних і механічних характеристик гібридного матеріалу [9].

Отже, вивчення фотополімеризації олігомерів і мономерів за наявності кремнійорганічних модифікаторів та інших нанорозмірних частинок і отримання на їх основі наноструктурованих полімерів може привести до розробки чутливих до світла полімеризаційноздатних композицій на основі олігоуретан- та олігоєфіракрилатів з використанням нанорозмірних частинок, що можуть використовуватись у технологічних процесах поліграфії.

Створені та досліджені чутливі до дії світла полімеризаційні композиції на основі олігоуретан- і олігоєфіракрилатів з використанням кремнійорганічних модифікаторів для отримання наноструктурованих реєструючих середовищ, що використовуються в технологічних процесах запису інформації, при виготовленні та оздобленні поліграфічної продукції із заміною імпортованих матеріалів, а також для виготовлення пакувальних матеріалів, фотоадгезивів, штампів, рельєфнокрапкових зображень шрифту Брайля для незрячих та інших фотоактивних матеріалів. Такий широкий спектр застосування матеріалів передбачає можливість цілеспрямованого регулювання їхніх технологічних і експлуатаційних властивостей.

До складу фотополімеризаційноздатних композицій (ФПК) входили реакційноздатні олігомер-мономерні системи, фотоініціатори, кремнійорганічні наноструктуровані модифікатори та інші наночастинки, що забезпечують вільнорадикальний механізм полімеризації з формуванням гетерогенної структури нанорозмірних композитів [6].

Експериментальна частина.

Композиційні матеріали створювали на основі олігоуретанакрилату, що являє собою продукт взаємодії ізофорондіізоціанату марки Desmodur I, триметилпропану, лапролу 1002 і монометакрилового ефіру етиленгліколю (ОУА-ІЗФ). До складу додавали реакційноздатні олігоєфіракрилати, фотоініціатори, фотосенсибілізатори, кремнійорганічні модифікатори та інші

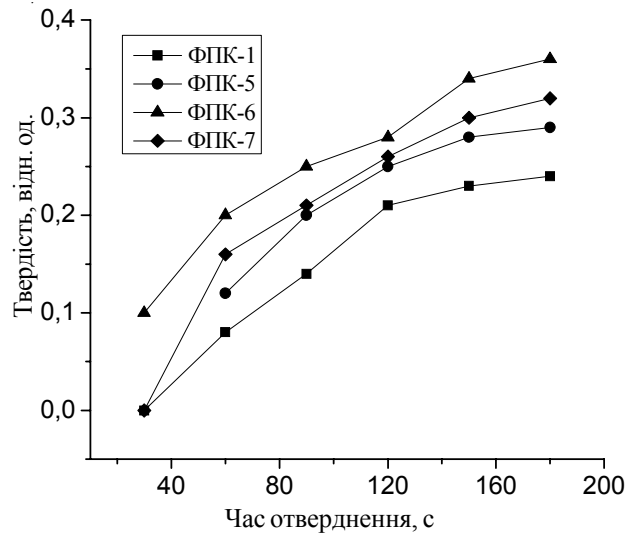


Рис. 1. Вплив вмісту модифікатора MEMO на кінетику фотоотверднення ФПК-5 – ФПК-7

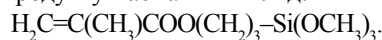
наночастинки, які забезпечують вільнорадикальний механізм полімеризації з формуванням гетерогенної структури нанорозмірних композитів. Основна характеристика композиції ОУА-ІЗФ: молекулярна маса ~ 2700, функціональність за подвійними зв'язками – 2, його кількість у композиції становила 50 % мас. Як акрилатний олігомер додавали триетиленглікольдиметакрилат (ТГМ-3) в кількості 20–23 % мас., який також може виконувати функцію активного розчинника композиції. У склад ФПК включено фотоініціатор Irgacur 651 у кількості 3 %. Для збільшення реакційної здатності та світлочутливості ФПК у їх склад додавали синтезований олігомерний модифікатор – олігометакрилат з третинною аміногрупою, який виконував функцію прискорювача полімеризації (ПП), а також фотосенсибілізатор бензофенон у кількості 3 %.

З метою створення наноструктурованих матеріалів у склад ФПК додавали метакрил-функціональний силан - 3-метакрилоксипропілтриметоксисилан (MEMO) за наявності алкокси-груп, які можуть гідролізуватись з утворенням силанольних груп та хімічно приєднуватись до неорганічних субстратів. Цей продукт характеризується наявністю метакрилових функціональних груп, які взаємодіють у процесі полімеризації ФПК.

Таблиця 1. Вплив вмісту модифікатора MEMO на властивості ФПК

Основні властивості	Шифр ФПК (вміст MEMO)							
	ФПК-1 (0 %)		ФПК-5 (5 %)		ФПК-6 (10 %)		ФПК-7 (15 %)	
Зовнішній вигляд	прозора							
Розтікання, мм	68		71		72		71	
Час отверднення, с	60		45		30		60	
Твердість, відн. од.	0,13		0,22		0,28		0,20	
Міцність при згині, мм	3		1		1		1	
Адгезія, бали (кераміка/метал)	3	2	2	2	1	1	2	1

Формула продукту має такий вигляд:



Була розроблена серія композицій ФПК-5–ФПК-7 із вмістом 5, 10 і 15 % мас. метакрилсилану відповідно. На рис. 1 наведено кінетику отверднення цих композицій на основі ОУА-ІЗФ із різним вмістом продукту МЕМО. Для порівняння з новими матеріалами використано ФПК-1 (без модифікатора). Процес тверднення полімерного матеріалу оцінювали за зростанням відносної твердості покриття в процесі його опромінення.

У табл. 1 наведено результати досліджень фізико-механічних властивостей цих ФПК, що визначали за показниками відносної твердості покриття, стійкості до згину, адгезії до металу і кераміки. Показник твердості покриття визначали у відносних одиницях за маятниковим приладом М-3, міцність при згині – в мм як стійкість поверхні до згину навколо металевих циліндрів різного діаметра. Значення адгезії покриттів до поверхні нанесення (кераміка, метал) визначали в балах за ГОСТ 15140 методом решітчастих надрізів (1 бал відповідає високій адгезійній міцності, 2,3 бали – зниженню адгезії, 4 бали – поганій адгезії з руйнуванням шару).

При створенні нанокомпозиційного матеріалу використано розроблений кремнійорганічний модифікатор. Проведено синтез епоксидноаміносиланового олігомеру ЕПАМ. Як вихідні компоненти використано 3-гліцидилоксипропілтриметоксисилан (ГЛІМО – орґано-функціональний силан) і 3-амінопропілтриетоксисилан (АГМ-9 – біфункціональний силан з реакційноздатною первинною аміногрупою та етоксисилільними групами). Перебіг реакції контролювали за ІЧ-спектрами реакційної суміші за змінами характерних смуг епоксидних груп та утворенням характерних смуг гідроксильних груп. Утворення кінцевого продукту ЕПАМ характеризується зникненням епоксидних груп і зростанням гідроксильних, завершується за 6 днів.

Результати досліджень та їх обговорення.

Аналіз результатів, наведених на рис. 1 і в табл. 1, показує зростання фотохімічної активності ФПК з включенням метакрилсилану. За 10 %-вого вмісту досягаються високі значення твердості полімерної плівки, зростають швидкість і ступінь перетворень. Збільшення концентрації до 15 % призводить до деякого зниження показників фотохімічних перетворень. Встановлено також незначний вплив модифікатора МЕМО на реологічні властивості (показник розтікання), композиції однорідні та прозорі. Високі значення твердості плівки відповідають 10 %-вому вмісту модифікатора у складі ФПК (0,28), для інших матеріалів твердість поверхні невисока. Встановлено зростання міцності плівки та адгезії до поверхні кераміки, металу. Оптимальна концентрація модифікатора МЕМО становить 10 %, при подальшому зростанні вмісту порушується фазова однорідність композиційного матеріалу, що призводить до погіршення властивостей.

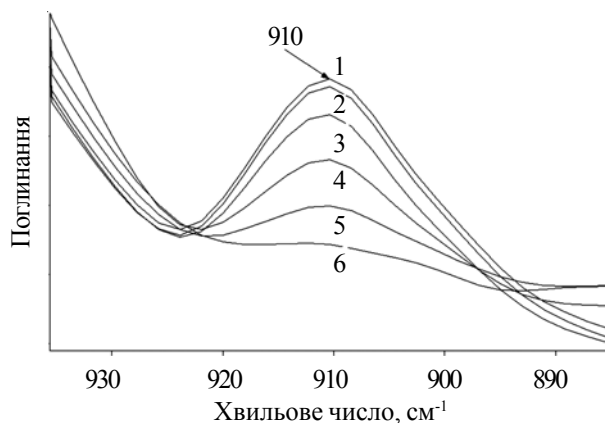


Рис. 2. Фрагменти спектрів утворення продукту ЕПАМ: 1 – початкова суміш; 2–6 – через 24, 30, 48, 96 і 120 год. відповідно

На рис. 2 наведено фрагмент спектра утворення продукту ЕПАМ із зображенням області прояву епоксидних груп – 910cm^{-1} (валентні коливання ССО).

Видно, що в процесі синтезу відбувається розкриття епоксидного кільця та поступове витрачання гліцидильних груп на взаємодію з активним воднем аміну з утворенням гідроксильних груп. На рис. 3 показано кінетику утворення продукту ЕПАМ за перетворенням епоксидних груп, розраховану на основі аналізу отриманих спектрів (рис. 2).

Розрахунок кінетики реакції синтезу продукту ЕПАМ проводили визначенням зменшення смуги 910cm^{-1} валентних коливань ССО епоксидних груп. Для розрахунку % перетворень епоксидних груп використали метод внутрішнього стандарту перетворень. За смугу порівняння (стандарту) брали площу смуги 2933cm^{-1} валентних коливань СН-групи. В розрахунках за 100 % брали площу інтенсивності початкової вихідної точки. Щодо неї розраховували зменшення у % площі смуги епоксидної групи в різні інтервали часу. В результаті проведеної реакції отримано реакційно-

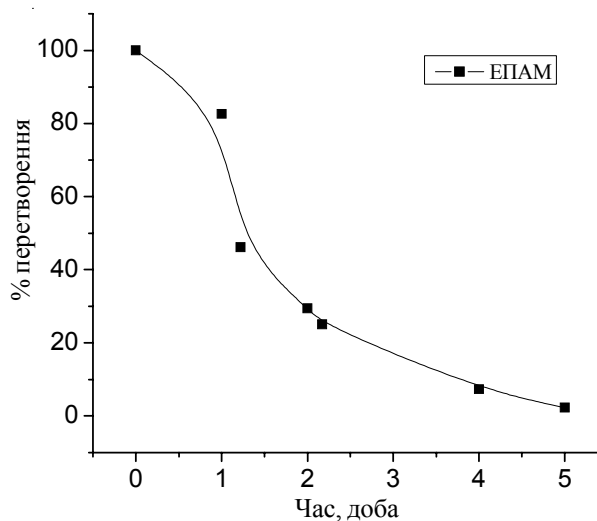


Рис. 3. Кінетика утворення продукту ЕПАМ

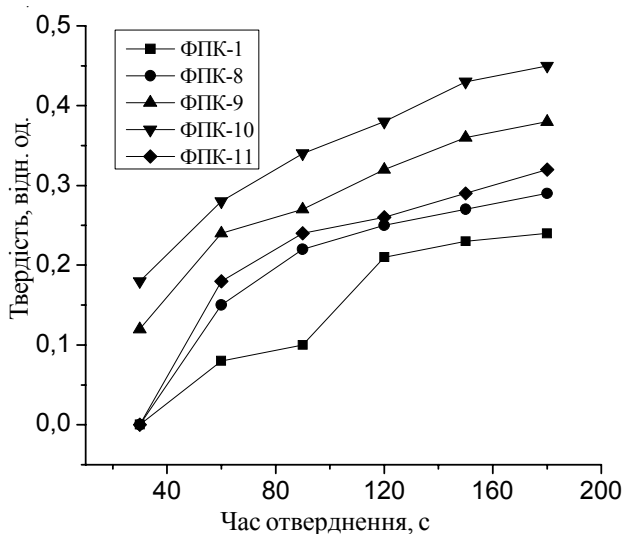


Рис. 4. Вплив вмісту модифікатора ЕПАМ на кінетику фотоотверднення ФПК-8 – ФПК-11

здатний олігомерний модифікатор з кінцевими ОН-групами за рахунок розкриття епоксидної групи і взаємодії з активним воднем первинної аміногрупи аminosилану. В кінцевому продукті наявна третинна аміногрупа, етоксисилільні фрагменти, силанольні групи. Двоєка хімічна природа реакційної здатності утвореного продукту може забезпечити як хімічне зв'язування неорганічних матеріалів (скло, кераміка, метали), так і органічні полімерні покриття, тобто виконувати функцію промодератора адгезії. Для отримання продукту ЕПАМ використано два активні водні первинної аміногрупи амінопропілтриетоксисилану на взаємодію з гліцидильними групами епоксисилану, тобто до однієї молекули аminosилану приєднано дві молекули епоксисилану.

Для вивчення впливу синтезованого хімічно-активного аміновмісного олігосилоксанового модифікатора ЕПАМ розроблена серія ФПК-8 – ФПК-11 із вмістом 3, 5, 7 і 10 % мас. ЕПАМ відповідно. Основу цих композицій формував ОУА-ІЗФ за концентрації 50 %, як і в попередніх, інші складники також відповідають ФПК-5 – ФПК-7. На рис. 4 наведено кінетичний процес формування структури ФПК-8 – ФПК-11.

Видно, що збільшення вмісту ЕПАМ до 7 % мас.

прискорює фотоотверднення матеріалу, що відповідає значному зростанню поверхньої твердості півки в процесі УФ-опромінення. Збільшення концентрації до 10 % призводить до уповільнення процесу фотополімеризації, зниження твердості півки, що може бути наслідком фазового перерозподілу компонентів середовища.

В табл. 2 наведено результати досліджень фізико-механічних властивостей цих ФПК. Аналіз результатів показує незначний вплив модифікатора на реологічні властивості (показник розтікання), композиції однорідні та прозорі. Модифікатор ЕПАМ значно впливає на показники твердості та адгезії покриття, зростають ступінь і глибина фотохімічних перетворень. Показники твердості досить високі – 0,30–0,38 за 5 і 7 %-вого вмісту ЕПАМ відповідно. Розроблені композиції забезпечують високу адгезійну міцність до поверхні скло-кераміки і металу.

Висновки.

Результати проведених досліджень дали змогу встановити оптимальний вміст модифікатора ЕПАМ у складі ФПК, що відповідає 5–7 %. Таке значне підвищення світлочутливості матеріалів, твердості та адгезії зумовлено хімічною природою модифікатора зі значним вмістом функціональних груп (силанольні Si–ОН, гліцидильні, гідроксильні та третинні аміногрупи), які взаємодіють як з компонентами композиції, так і з поверхнею субстрату.

Аналіз розроблених модифікаторів – метакрил-функціонального силану МЕМО та синтезованого продукту епоксисилоксанового олігомеру ЕПАМ показав їх перспективність для модифікації ФПК і цілеспрямованого регулювання властивостей відповідно до технологічного призначення.

Розроблені ФПК із включенням у їх склад кремній-органічних модифікаторів (МЕМО, ЕПАМ) характеризуються необхідним комплексом властивостей з можливістю їх регулювання відповідно до технологічного процесу застосування.

Проведено випробування композиційних матеріалів на поліграфічних підприємствах при виготовленні та оздобленні продукції із заміною імпортованих матеріалів, для виготовлення пакувальних матеріалів, фотоадгезивів, фотополімерних штампів, рельєфно-крапко-

Таблиця 2. Вплив вмісту модифікатора ЕПАМ на властивості ФПК

Основні властивості	Шифр ФПК (вміст ЕПАМ)				
	ФПК-1 (0 %)	ФПК-8 (3 %)	ФПК-9 (5 %)	ФПК-10 (7 %)	ФПК-11 (10 %)
Зовнішній вигляд	прозора	прозора	прозора	прозора	прозора
Розтікання, мм	68	71	72	72	73
Час отверднення, с	60	60	40	20	40
Твердість, відн.од	0,13	0,22	0,30	0,38	0,26
Міцність при згині, мм	3	1	1	1	1
Адгезія, бали (кераміка/метал)	3	2	2	1	1

вих зображень шрифту Брайля для незрячих та інших фотоактивних матеріалів.

Проводиться впровадження розроблених нанокompatитів

позиційних матеріалів на поліграфічних підприємствах Києва і Львова для виготовлення етикеток та пакувальних матеріалів.

Література

1. *Grishchenko V.K., Maslyuk A.F., Gudzera S.S.* Liquid photopolymerizing compositions. Kiev: Scientific thought, 1985. 206.
2. *Maslyuk A.F., Hranovskiy V.A.* Photochemistry of polymerization-capable oligomers. Kiev: Scientific thought, 1989. 192.
3. *Berlin A.A.* Acrylic oligomers and materials based on them. Moscow: Chemistry, 1983. 232.
4. *Naumov V.A.* Introduction to the kinetics photoinitiated radical polymerization of UV- paints and varnishes: Monography. Moscow: MSUP, 2004. 166.
5. *Omelchenko C.I., Kadurina T.I.* Modified polyurethanes. Kiev: Scientific thought, 1988. 216.
6. *Maslyuk A.F., Shibanov V.V., Kolendo O.U., Shahnin D.B.* Photosensitized polymerization. UAP, Lviv, 2009. 396.
7. *Chattopadhyay D.K., Zakula A.D., Webster D.C.* Organic-Inorganic Hybrid Coatings Prepared from Glycidyl Carbamate Resin, 3-Aminopropyl Trimethoxy Silane and Tetraethoxyorthosilicate. *Prog. Org. Coat.*, 2009, 64: 128–137.
8. *Cho J.D., Kim Y.B.* The Effects of Silica Nanoparticles on the Photocuring Behaviors of UV-Curable Polyester Acrylate-Based Coating Systems. *Macromol. Res.*, 2005, 13: 362–365.
9. *F. Bauer a, R. Flyunt a, K. Czihal a, H. Ernst b, S. Naumov a, M.R. Buchmeiser a,c/* UV curing of nanoparticle reinforced acrylates/ *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2007, 265: 87–91.

Надійшла до редакції 1 серпня 2018 р.

Разработка и исследование фотополимеризационных нанокompatитов с регулируемыми свойствами для технологических процессов в полиграфии

В.Г. Сисюк, В.М. Гранчак, П.М. Давискиба, Н.Г. Узро, Л.И. Зель

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина; sisyk.valentina@gmail.com

Институт физической химии имени Л.В. Писаржевского НАН Украины
31, пр-т Науки, Киев, 03028, Украина

Разработаны кремнийорганические олигомерные модификаторы. Исследованы особенности промышленного метилфункционального силана, а также синтезированного эпоксиаминосилоксанового олигомера. Модификация композиций дала возможность регулировать фотохимические и физико-механические свойства в соответствии с технологией применения в полиграфической промышленности, позволила заменить импортные материалы, расширить область применения. Изучены основные технологические и эксплуатационные характеристики ФПК и покрытий, определена оптимальная концентрация модификаторов в составе композиций. Проведенная работа обеспечивает применение модифицированных нанокompatитов в различных технологических процессах при изготовлении этикеток, упаковки, фотоадгезивов, полиграфических лаков, трафаретных форм, фотополимерных штампов лазерного гравирования, рельефно-точечных изображений шрифта Брайля. Проведены производственные испытания на полиграфических предприятиях Киева и Львова.

Ключевые слова: фотополимеризация, олигомерные модификаторы, фотоактивность, нанокompatиты, кремнийорганические олигомеры, полимерная матрица, адгезия.

Development and investigation of photopolymerization nanocomposites with controlled properties for technological processes of polygraphy

V.G. Sisyk, V.M. Granchak, P.M. Daviskiba, N.G. Ugro, L.I. Zel'

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

Ukraine, 02160 Kyiv-160, Kharkiv highway, 48, E-mail: sisyk.valentina@gmail.com

²L. V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry NAS of Ukraine

31, Nauki Ave., Kyiv, 03028, Ukraine

The development of organosilicon oligomeric modifiers, which are used to create photopolymerization nanocomposite materials (PPC), has been carried out. The features of industrial methyl-functional silane, as well as the synthesized epoxy-aminosiloxane oligomer, have been studied. The synthesis process was monitored and investigated by IR spectroscopy. The passage of the oligomeric product formation reaction was evaluated by changing of the epoxy groups characteristic bands and the formation of hydroxyl groups characteristic bands. The formation of the final product is characterized by the disappearance of epoxy groups and the increase of hydroxyl groups.

Composite materials were constructed based on oligourethane acrylate, which is a product of the interaction of isophorone diisocyanate, trimethylolpropane, laprol and monomethacrylic ester of ethylene glycol, followed by the addition of reactive oligoether acrylates, photoinitiators, photosensitizers and organosilicon modifiers. The modification of the compositions have provided an opportunity to regulate the photochemical and physico-mechanical properties in accordance with the technology of application in the printing industry, allowed to replace imported materials, expand the scope of materials application. The main technological and operational characteristics of PPC and its coatings were explored, the optimum concentration of modifiers in the constitution of the compositions was determined. The performed work provides the application of modified nanocomposites in various technological processes for the production of labels, packaging, photo-adhesives, printing varnishes, stencil forms, photopolymer laser engraving stamps, relief-dot Braille images. Production tests at Kyiv and Lviv printing enterprises were conducted.

Key words: *photopolymerization, oligomeric modifiers, photo-adhesives, nanocomposite, organosilicon, polymer matrix, adhesion.*