

УДК 544.522: 544.525

Разработка и модификация фотополимерных нанокompозитных материалов

В.Г. Сысюк¹, В.М. Гранчак², П.М. Давискиба¹, В.К. Грищенко¹, А.С. Бубнова¹

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины
31, пр-т Науки, Киев, Украина

Разработаны и исследованы процессы синтеза и модификации фотополимеризующихся композиционных материалов. Получен новый полимеризационноспособный олигомерный продукт – олигоуретанакрилат на основе алифатического диизоцианата, характеризующийся повышенной реакционной способностью. Оптимизирован процесс синтеза олигоуретанакрилата. Для модификации фотополимеризующейся композиции разработано функционализированный кремнийорганический олигоакрилат, обеспечивающий формирование наноструктурируемого фоточувствительного материала с улучшенными фотохимическими и физико-механическими свойствами. Разработанные нанокompозитные материалы прошли промышленную апробацию и рекомендованы для использования в полиграфии, микро- и радиоэлектронике.

Ключевые слова: фотополимеризация, олигомер, модификатор, нанокompозиция, кинетика, фотоинициатор, светочувствительность, адгезия, кремнийорганика.

Вступление.

Проблема получения новых полимерных материалов с необходимым комплексом физико-химических и физико-механических свойств всегда была актуальной и один из путей решения – включение в полимерную матрицу необходимого количества структурных фрагментов с дальнейшим формированием наноразмерных систем для получения композиционных материалов различного назначения. Перспективными являются кремнийорганические модификаторы, с помощью которых можно управлять оптическими свойствами материалов, адгезионными, электро- и теплопроводящими характеристиками [1, 2]. Основными факторами, влияющими на те или иные свойства, как правило, являются природа органического заместителя модификатора и его молекулярная масса. Кроме того, введение новых заместителей позволяет при сохранении некоторых свойств, характерных для кремнийорганического модификатора, вводить в них реакционноспособные группы, например, амидные и акрилатные. Такие модификаторы можно использовать для получения материалов повышенной светочувствительности и с высокими адгезионными характеристиками.

В работе проведены исследования процессов синтеза и модификации олигомерных фотополимеризационноспособных композиционных материалов

(ФПК), предназначенных для получения защитных, декоративных покрытий, информационных изображений, используемых в полиграфии и микроэлектронике. Разработка таких материалов даёт возможность при помощи актиничного излучения осуществлять конструирование структуры полимера с включением в полимерную матрицу определенного количества структурированных фрагментов и формирование наноразмерных систем с требуемым комплексом свойств. Выбор компонентов ФПК основан на следующих принципах [7]:

- достижение необходимых реологических свойств (вязкость, липкость и тиксотропность);
- обеспечение высокой скорости полимеризации слоя;
- достижение определенных эксплуатационных характеристик (адгезия, эластичность и др.);
- обоснование токсичности компонентов композиции.

Результаты работы базируются на теоретическом и экспериментальном обосновании основных принципов синтеза фотополимеризационных систем [3–5]. Среди наиболее перспективных компонентов ФПК можно выделить олигоуретанакрилаты (олигомеры), олигоэфиракрилаты (активные мономеры-разбавители), производные бензоина, бензилкетали и замещённые ацетофеноны (фотоинициаторы). Кроме указанных

компонентов в составе ФПК могут быть некоторые целевые добавки, например, для регулирования вязкости, светочувствительности, для повышения адгезии и другие [3, 6].

Несмотря на многообразие фотополимерных композиционных материалов, широкие потенциальные возможности и перспективы практического применения таких материалов с улучшенными свойствами, проблема регулирования структуры полимерного слоя для создания защитных и декоративных покрытий широкого спектра применения в настоящее время не является решенной.

Цель настоящей работы – разработка процесса синтеза полимеризационноспособного уретансодержащего олигомерного продукта на основе алифатического диизоцианата, создание фотополимеризующегося композитного материала с высокими фотохимическими и физико-механическими характеристиками, изучение процесса модификации композиции и регулирование структуры при помощи амидсодержащего кремнийорганического соединения.

Экспериментальная часть.

Для создания фотополимеризующейся композиции с необходимым комплексом свойств при получении покрытий разработана методика и проведен синтез полимеризационноспособного олигомерного продукта – олигоуретанакрилата на основе алифатического диизоцианата (изофорондиизоцианат) в среде активного мономера-разбавителя – триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3) с получением 65 %-ного уретанакрилатного продукта ОУА-ИЗФ.

Методика синтеза включала три стадии: первая – получение аддукта триметилпропан-изофорондиизоцианата; на второй стадии проводили процесс получения макротетраизоцианата алифатической природы;

на третьей стадии синтеза добавляли монометакриловый эфир этиленгликоля. Реакционную смесь перемешивали при температуре 50–60 °С до полного исчезновения изоцианатных групп, что свидетельствовало об образовании конечного продукта. Прохождение реакции контролировали титрометрическим методом. Основная характеристика продукта ОУА-ИЗФ: молекулярная масса ~3100, функциональность по двойным связям равна 4.

Для приготовления базового состава ФПК использовали полученный полимеризационноспособный олигомерный продукт ОУА-ИЗФ, олигоэфиракрилат ТГМ-3 в качестве активного разбавителя, смесь фотoinициаторов Darocur 1173 и Lucirin TPO-L для обеспечения фотоактивности композиционного материала к источнику УФ-излучения [8].

Регулирование свойств ФПК может быть достигнуто при помощи функционализированных олигомеров-модификаторов. Одним из направлений модификации выбрано увеличение функциональности фотоувствительной системы и реакционной способности ФПК [8]. Процесс модификации заключался в добавлении в состав ФПК реакционноспособных соединений (олигомеров, мономеров), взаимодействующих с компонентами композиции, что привело к структурным преобразованиям полимерной сетки и изменению свойств композиционного материала.

Для получения олигомера-модификатора с высокой реакционной способностью использовали мономеры: глицидилметакрилат (ГМА) и 3-аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9). Синтез проводили при комнатной температуре и интенсивном перемешивании и получали однородный прозрачный материал с вязкостью 54с (ВЗ-4). Методом ИК-спектроскопии исследовали процесс взаимодействия указанных мономеров.

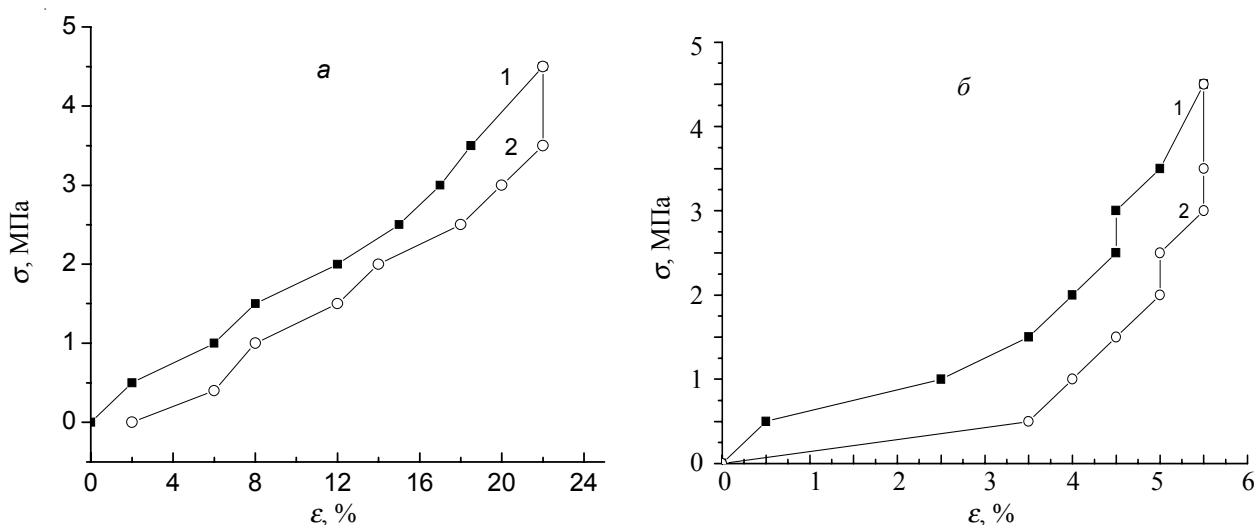


Рис. 1. Исследование деформационных свойств полимерных покрытий при переменной нагрузке (1 – нагрузка, 2 – разгрузка): ФПК без кремнийорганического олигомера (а) и ФПК с добавлением 5 % кремнийорганического олигомера (б)

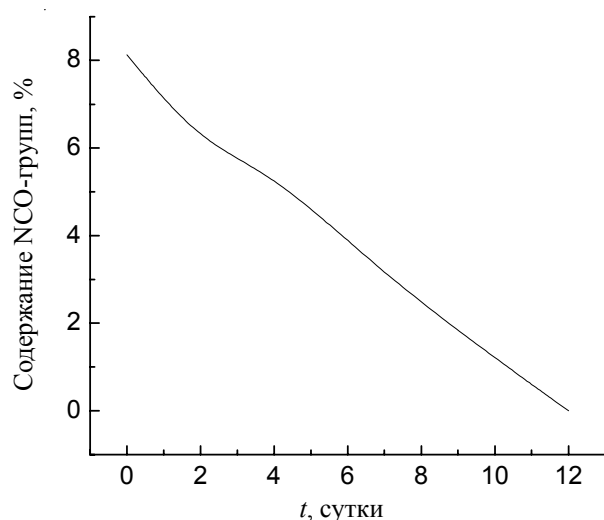


Рис. 2. Кинетика синтеза ОУА-ИЗФ

Полученный кремнийорганический олигомерный модификатор добавляли в базовую ФПК в количестве 3–15 %.

Проведены исследования влияния количества модификатора в составе композиции на основные свойства материала и покрытий. Эластичность полимерного покрытия в мм оценена стойкостью поверхности к изгибу вокруг металлических стержней разного диаметра. Условная твердость покрытий определена по методике, включающей использование стандартных карандашей разной твердости и оценивается стойкостью поверхности к царапанию (методика соответствует стандарту DIN, Германия). Величина адгезии покрытий к поверхности нанесения (полимерные пленки, стеклокерамика) оценена в баллах по ГОСТ 15140 методом решетчатых надрезов (1 балл соответствует высокой адгезионной стойкости, 2–3 балла – показывают понижение адгезии, 4 балла – плохая адгезия с полным разрушением слоя). Деформационные

свойства полимерных материалов оценивали по кривым напряжения деформации (σ – ϵ) в процессе нагрузки и разгрузки исследуемых материалов (рис. 1). Образцы полимерных материалов нагружали до 4,3 МПа, после чего нагрузку снимали с такой же скоростью до $\sigma=0$.

Результаты исследований и их обсуждение.

Кинетика синтеза олигоуретанакрилатного олигомера представлена на рис. 2, из которого видно, что реакция образования продукта ОУА-ИЗФ проходит в течение 12 суток. Структура полученного уретанакрилата подтверждена ИК-спектром (рис. 3). Этот продукт характеризуется увеличенным содержанием двойных связей и особенностью их пространственного расположения, что усиливает реакционную способность при полимеризации. ИК-спектры образцов ОУА-ИЗФ характеризуются наличием полос поглощения валентных колебаний NH-групп уретана с максимумом 3378 см^{-1} .

Наличие в спектре характерных полос валентных колебаний C(O)O-групп уретана с максимумом 1619 см^{-1} также свидетельствует об образовании уретановых групп в структуре продукта.

В процессе реакции образования олигомерного модификатора (рис. 4) наблюдается постепенное исчезновение полосы деформационных колебаний эпоксидной группы в области 916 см^{-1} , а также слабоинтенсивные полосы валентных колебаний NH-групп в области $3300\text{--}3200\text{ см}^{-1}$. В ИК-спектрах продукта взаимодействия установлено появление интенсивной полосы валентных колебаний OH-группы с максимумом 3402 см^{-1} , полосы деформационных колебаний амидной NH-группы с максимумом 1611 см^{-1} . Полученные результаты свидетельствуют о раскрытии эпоксидного кольца глицидилметакрилата при взаимодействии с АГМ-9 и образованием реакционноспособных гидроксильных групп в конечном продукте (рис. 4).

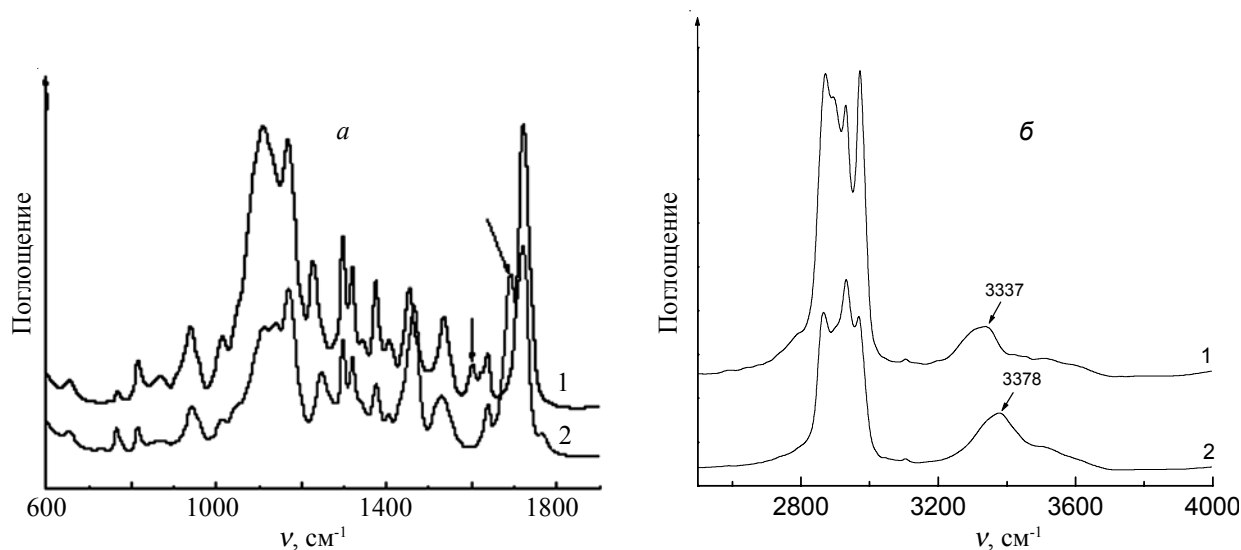


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектра ОУА-ИЗФ: начальная смесь (1) и конечный продукт (2)

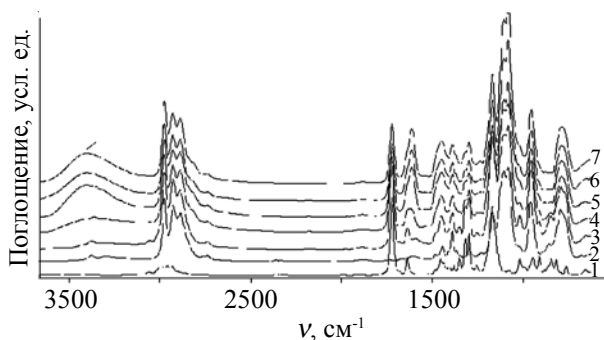
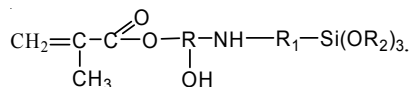


Рис. 4. ИК-спектры: ГМА (1); АГМ-9 (2); исходная точка (3); продукт взаимодействия через 24, 48 и 72 ч после начала реакции (4–6) и конечный продукт взаимодействия (7)

Реакция образования олигомерного модификатора проходит в течение 3 суток.

Полученный кремнийорганический акрилатный олигомер характеризуется высокой функциональностью в сравнении с исходными продуктами благодаря появлению гидроксильной и амидной групп, а также увеличению количества двойных связей, является эффективным для включения в состав фоточувствительной композиции. Формула полученного продукта имеет следующий вид:



В таблице приведены результаты исследований влияния количества кремнийорганического олигомера-модификатора на светочувствительность композиции и физико-механические свойства покрытий.

Результаты проведенных исследований позволили определить оптимальное количество кремнийорганического олигомера в составе ФПК, которое составляет 5–7 %. Увеличение содержания модификатора приводит к ухудшению свойств материала – растет время экспонирования, наблюдается понижение твердости и эластичности пленки полимера, нарушается адгезия к подложке. Такие изменения могут обуславливаться структурными преобразованиями полимерной сетки композиции, увеличением степени её неоднородности и деструкционными явлениями.

На рис. 1 приведены результаты деформационных изменений композиционного покрытия в результате

его нагрузки и разгрузки. Как следует из рис. 1а, кривые сжатия и восстановления не совпадают, образцы покрытия полностью не восстанавливаются и имеют остаточную деформацию. На вид кривой σ – ϵ влияют релаксационные процессы, которые проявляются в наличии остаточной деформации после снятия нагрузки (петля гистерезиса).

С точки зрения термодинамики, работа A , затрачиваемая на деформирование, возвращается полностью при упругой деформации и частично преобразуется в тепло Q при высокоэластичной. Поэтому для высокоэластичной деформации $A_{\text{сж.}} = A_{\text{восст.}} + Q$. Это значит, что в цикле «сжатие – восстановление» безвозвратно теряется часть работы, затраченная на деформирование. Эта работа является пропорциональной площади под петлей гистерезиса и определяется как механические потери. Потери энергии происходят в процессе преобразования её в теплоту, поэтому $A_{\text{мт}} = Q$. Величина механических потерь зависит от условий деформирования. При высокой скорости и незначительном времени деформирования структура фотополимерного материала изменяется минимально, за время восстановления может произойти полная релаксация и механические потери будут незначительными.

При исследовании фотополимерных покрытий, максимальная деформация при нагрузке 4,3 МПа составила 21 % для образца, который не содержит модифицирующего олигомера (базовая ФПК), а после полной разгрузки остаточная деформация 1,3 % у этого образца. Из рис. 1 видно, что образец, содержащий 5 % модификатора, незначительно деформируется, максимальная деформация составила 5 %, он полностью релаксирует после снятия нагрузки, что свидетельствует о пластичности и эластичности материала. В данном случае механические потери являются наименьшими. Разработанный материал характеризуется благоприятным распределением упруго-эластических и пластических деформаций и обеспечивает улучшение эксплуатационных характеристик при использовании в печатных процессах. Полученные результаты объясняются особенностью строения модифицированного олигоуретанаакрилата, результатом его взаимодействия с кремнийорганическим олигомером, плотностью сформированной сетки в процессе сополимеризации, возможностью её перестройки при

Таблица. Влияние модификатора на свойства материала

Количество МД, % мас.	Время экспонирования, с	Твердость, баллы	Эластичность, мм	Адгезия, баллы
0	15	13	3	3
3	7	13	2	1
5	5	15	1	1
7	5	15	1	1
10	15	12	3	2
15	25	9	5	2

деформации. Высокоэластичность имеет кинетический характер и обусловлена подвижностью нанокompозитного материала.

Выводы.

Разработан новый композиционный фоточувствительный материал на основе синтезированного уретанакрилатного продукта с включением кремнийорганического олигомерного модификатора, приводящего к формированию наноразмерной структуры в процессе полимеризации.

Результаты физико-механических исследований полимерных материалов позволили установить взаимосвязь между химической природой ФПК, свойствами полимерного материала и условиями его использования в технологических процессах полиграфии, микро- и нанoeлектронике, улучшить эксплуатационные характеристики фоточувствительных материалов включением в состав функционализированных кремнийорганических олигомеров-модификаторов. Образование

наноструктурированных фрагментов в полимеризационном материале приводит к значительным изменениям комплекса свойств полимерных покрытий, позволяет целенаправленно регулировать характеристики материала соответственно его назначению. Установлено оптимальное количество модификатора (5–7 %) в составе ФПК.

Полученные результаты позволяют усовершенствовать технологические процессы записи информации, а также облагораживания печатной продукции и упаковки. Проведенные исследования позволяют создавать новые композиционные материалы с управляемыми свойствами, а также значительно расширить возможности таких материалов и сферы их применения в приборостроении, микроэлектронике в качестве защитных покрытий печатных плат и микросхем, а также в полиграфической промышленности при изготовлении этикеточной продукции, упаковки, ценных бумаг.

Литература

1. Kumada M., Ishikawa M., Okinoshima H. *Ann.N.Y.Acad.Sci.* 239,32(1974).
2. Ishikawa M., Kumada M. *Adv. Organomet. Chem.* 19, 51 (1981).
3. Шибанов В.В., Костенко Т.А. Фотополимеризующиеся композиции для изготовления печатных форм. – М.: Книга, 1980. – 49 с.
4. Маслюк А.Ф., Храповский В.А. Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров. – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.
5. Омельченко С.И., Кадурина Т.И. Модифицированные полиуретаны. – К.: Наук. думка, 1988. – 216 с.
6. Климова Е.Д. Фотополимеризующиеся композиции для печатных и отделочных процессов. – М.: МГУП, 2000. – 202 с.
7. Сисюк В.Г., Гранчак В.М., Клочай О.І. // *Полімер. журн.* – 2004. – 26, № 4. – С. 249–253.
8. Гранчак В.М., Сисюк В.Г., Грищенко В.К., Давискиба П.М., Бубнова А.С., Майк В.З., Ясинська Л.М. // *Наука та інновації.* – 2012. – 8, № 3. – С. 23-31.

Поступила в редакцию 21 октября 2013 г.

Розробка та модифікація фотополімерних нанокompозитних матеріалів

В.Г. Сисюк, В.М. Гранчак, П.М. Давискиба, В.К. Грищенко, А.С. Бубнова

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
Інститут фізичної хімії ім.Л.В.Писаржевського НАН України
31, пр-т Науки, Київ, Україна

Розроблені та досліджені процеси синтезу і модифікації фотополімерних композиційних матеріалів. Отримано новий полімеризаційноздатний олігомерний продукт – олігоуретанакрилат на основі аліфатичного діізоціанату, який характеризується підвищеною реакційною здатністю. Оптимізовано процес синтезу олігоуретанакрилату. Розроблено функціоналізований кремнійорганічний олігоакрилат, застосування якого у складі композиції дає змогу формувати наноструктуровані фотополімерні матеріали з покращеними фотохімічними та фізико-механічними властивостями для модифікації фотополімерної композиції. Розроблені нанокompозитні матеріали пройшли промислово апробацію та рекомендовані для використання в поліграфії, мікро- та радіoeлектроніці.

Ключові слова: фотополімеризація, олігомер, модифікатор, нанокompозиція, кінетика, фотоініціатор, світлочутливість, адгезія, кремнійорганіка.

The development and modification of photopolymeric nanocomposite materials

V.G. Sysyuk, V.M. Granchak, P.M. Daviskiba, V.K. Grishchenko, A.S. Bubnova

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine
Institute of physical chemistry of L.V. Pisarzhevsky NAS of Ukraine
31, prosp. Nauky, Kyiv, Ukraine

As a result of this work is were carried out research and development of the synthesis and modification of photopolymerized composite materials. A new polymerizable product - oligourethanakrylat with high reactivity is synthesized based on aliphatic diisocyanate. Also been carried out optimize of the synthesis conditions and composition of the oligomers. For modification of the photocurable composition was developed functionalized silicone oligoakrylat, which provides for the formation of nanostructured photosensitive materials with improved photochemical and physical-mechanical properties. The developed nanocomposite materials have been tested and recommended for the industrial technology for a printing and micro-electronics.

Key words: фотополімеризація, олігомер, модифікатор, нанокompозиція, кінетика, фотоініціатор, світлочутливість, адгезія, кремнійорганіка.