



<https://doi.org/10.15407/polymerj.42.01.027>
УДК 544.522: 544.525

В.Г. СИСЮК,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
E-mail: sisyk.valentina@gmail.com
ORCID: 0000-0003-4371-337X

В.М. ГРАНЧАК,

Інститут фізичної хімії імені Л.В.Писаржевського НАН України, 31, пр-т Науки, Київ, 03028, Україна,
ORCID: 0000-0003-3662-3093

П.М. ДАВИСКИБА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0002-6735-7042

Л.І. ЗЕЛЬ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0002-0663-8262

Н.Г. УГРО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0003-4729-4512

В.З. МАЇК,

Українська академія друкарства, 19, вул. Під Голоском, Львів, 79020, Україна,
ORCID: 0000-0002-6650-2703

В. В. АГЕЄВА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

МОДИФІКОВАНІ НАНОКОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ УФ-ТЕХНОЛОГІЙ ОЗДОБЛЕННЯ ПОЛІГРАФІЧНОЇ ПРОДУКЦІЇ МЕТОДОМ ЛАМІНАЦІЇ

Розроблені і досліджені чутливі до дії світла полімеризаційні композиції (ФПК) на основі олігоуретан- та олігоєфіракрилатів з використанням кремній-органічних олігомерних модифікаторів для отримання наноструктурованих фотополімерних матеріалів при виготовленні та оздобленні поліграфічної продукції методом ламінування із заміною імпортованих матеріалів. З урахуванням особливостей технології ламінування поліграфічної продукції розроблено склад і метод синтезу фотополімеризаційної композиції на основі рицинової олії з визначенням оптимальної системи фотоініціаторів. Розроблений склад ФПК відповідає технічним вимогам до фотоклею, характеризується високою світлочутливістю (не більше 2–3 с експонування) та адгезійною міцністю при склеюванні матеріалів різної природи. Розроблені та застосовані у складі ФПК модифікатори дали змогу цілеспрямовано регулювати фізико-хімічні та механічні властивості композицій і структурованих покриттів. Визначено вплив хімічної природи та концентрації модифікаторів на фотохімічні і технологічні властивості фотополімеризаційного матеріалу. Проведені дослідження дали можливість замінити імпортовані матеріали, покращити якість продукції, удосконалити технологічні процеси ламінування друкованої продукції та пакування. Проведено виробничі випробування на поліграфічних підприємствах Києва та Львова.

Ключові слова: фотополімеризація, олігомерні модифікатори, фотоактивність, наноккомпозити, кремній-органічні олігомери, ламінування, кінетика, світлочутливість, адгезія.

Цитування: В.Г. Сисюк, В.М. Гранчак, П.М. Давискиба, Л.І. Зель, Н.Г. Угро, В.З. Маїк, В.В. Агеєва Модифіковані наноккомпозиційні матеріали для УФ - технологій оздоблення поліграфічної продукції методом ламінації. *Полімерний журнал*. 2020. **42**, № 1. С. 27—35. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.01.027>

Вступ

Одним з основних процесів виготовлення поліграфічної та етикетково-пакувальної продукції є ламінування, що представляє собою процес приклеювання до поліграфічної і етикетково-пакувальної продукції прозорої плівки, яка покращує її зовнішній вигляд, оберігає від будь-яких забруднень і впливу вологи, підвищує механічну міцність і стійкість до стирання, а також стійкість до фізичних і хімічних впливів. Обов'язковим і дуже важливим елементом для приєднання плівки до поверхні поліграфічної продукції є застосування спеціальних адгезивних систем, які повинні мати хімічну і мікромеханічну адгезію до плівок різної хімічної природи (поліетилен, поліпропілен, полістирол, поліетилентерефталат, полівінілхлорид та інші синтетичні полімери), а також і до різних видів матеріалів етикетково-пакувальної продукції (папір, картон, полімерні плівки, самоклеючі матеріали тощо) з нанесеними фарбами і лаками різного виду (вододисперсійні, спиртові, масляні, металізовані тощо) та оздоблення (наприклад, тиснення фольгою). Темпи зростання виробництва у цих галузях потребують удосконалення технологічних процесів, розробки нових матеріалів, зниження загальних витрат, покращення якості продукції шляхом використання вітчизняних матеріалів для процесів ламінування. При ламінуванні поліграфічної і етикетково-пакувальної продукції найбільш перспективні адгезивні системи, що тверднуть під дією УФ-опромінення. У порівнянні з іншими адгезивними системами (термоклеї, клеї на органічних розчинниках, каталітичні клеї) вони забезпечують покращення технологічних та експлуатаційних властивостей, мають 100 %-во твердий залишок, високу адгезію до широкого спектра матеріалів, короткий час висихання (1–2 с), що дає змогу використовувати їх на рулонних ротаційних машинах для безперервної обробки продукції, забезпечують екологічну чистоту та економію електроенергії. Отвердіння цих матеріалів відбувається в спеціальних модулях сушіння, які відрізняються невисокими витратами електроенергії та незначними габаритами.

Проблема створення нових фотополімеризаційних матеріалів з необхідним комплексом

фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей завжди була актуальна, а на сьогодні вирішується введенням 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 фотохімічні та оптичні властивості матеріалів, їхні електропровідні, міцнісні, адгезійні та теплопровідні характеристики [4–6]. Основними факторами, що впливають на ті чи інші властивості, зазвичай є природа органічного замісника модифікатора та довжина ланцюга (або його молекулярна маса). Крім того, введення нових замісників дає можливість при збереженні деяких характерних властивостей кремнійорганічного модифікатора вводити в них реакційноздатні групи, наприклад, амідні чи акрилатні. Такі модифікатори можна використовувати для отримання матеріалів підвищеної світлочутливості та з високими адгезійними і фізико-механічними характеристиками [7, 8].

Отже, проведення модифікації фотополімеризаційноздатних матеріалів із введенням у склад кремнійорганічних модифікаторів та інших нанорозмірних частинок може привести до створення нанокомпозицій на основі олігоуретан- та олігоефіракрилатів, що можуть бути використані у технологічних процесах поліграфії, в тому числі і для ламінації друкованої продукції та пакування.

Фотополімеризаційноздатні композиції (ФПК), що містять реакційноздатні олігомермономерні системи, фотоініціатори, кремнійорганічні наноструктуровані модифікатори та інші наночастинки, забезпечують вільнорадикальний механізм полімеризації з формуванням гетерогенної структури нанорозмірних композитів [9].

Експериментальна частина

Розроблена серія модифікованих фотополімеризаційних композицій на основі олігоуретанакрилату, що являє собою продукт взаємодії ізофорондіізоціанату марки Desmodur I, триметилпропану, лапролу 1002 і монометакрилового ефіру етиленгліколю (ОУА-ІЗФ). Як

модифікатори використовували кремнійорганічні олігомери – метакрил-функціональні силани різної хімічної природи.

Розроблені модифіковані нанокмпозиційні матеріали характеризуються комплексом властивостей, що відповідають технічним умовам ламінування друкованої продукції та пакування. Але високі швидкості роботи поліграфічного обладнання висувають вимоги до забезпечення високої світлочутливості ФПМ-клеїв. Тому було синтезовано олігоуретанакрилат (ОУА) на рициновій олії для забезпечення зростання світлочутливості матеріалу.

ОУА синтезували за дві стадії. На першій стадії отримували моноізоціанат. До 1 моля ізофорондізоціанату (ІФДІ) додавали 1 моль монометакрилового ефіру етиленгліколю (МЕГ). Реакцію проводили за наявності каталізатора дибутилдилауренату олова за температуру 65 ± 5 °С до вмісту ізоціанатних груп, рівного $10,5 \pm 0,5$ %. Вміст ізоціанатних груп визначали титриметричним методом. На другій стадії до 1 моля рицинової олії (РО) додавали 3 моля синтезованого на першій стадії моноізоціанату. Реакцію проводили за температури 65 ± 5 °С до повного вичерпання ізоціанатних груп. З метою зменшення в'язкості ОУА-РО синтез проводили в середовищі ТГМ-3. У склад ФПК вводили систему двох фотоініціаторів, фотосенсибілізатор бензофенон, прискорювач фотополімеризації олігометакрилат з третинною аміногрупою. Розроблена система двох фотоініціаторів: суміш Irgacure 651 бензилдиметоксил-кеталь і Darocur 1173 гідроксикетон; суміш Irgacure 819 фосфіноксид і Darocur 1173.

У процесі досліджень приготовлені ФПК- 4 і ФПК-5 з різною системою фотоініціаторів. У ФПК-4 введено систему Irgacure 651 і Darocur 1173; в ФПК-5 систему Irgacure 819 і Darocur 1173. Досліджено фотохімічні властивості ФПК, їхні світлочутливість і ступінь отвердження покриття, що оцінюється часом експонування шару та відносною твердістю поверхні покриття.

Таблиця 1. Вплив складу і часу експонування ФПК на твердість покриття

Час експонування, с	Твердість шару ФПК, відн. од.		
	ФПК- 4	ФПК-5	ФПК-1 (ОУА-ІЗФ)
1	0,05	0,05	-
2	0,34	0,22	-
5	0,48	0,34	-
10	0,65	0,42	0,18
30	0,73	0,70	0,24
60	0,73	0,73	0,35

Результати досліджень подані в табл. 1. Для порівняння наведено дані ФПК-1 на основі ОУА, що являє собою продукт взаємодії ізофорондізоціанату марки Desmodur I, триметилпропану, лапролу 1002 і монометакрилового ефіру етиленгліколю (ОУА-ІЗФ).

ФПК, що використовується як фотоадгезив при ламінуванні продукції, має адгезію, що забезпечує високу якість і надійність процесу ламінування із застосуванням широкого спектра матеріалів (крейдований папір, картон, поліетилен, поліпропілен, поліетилентерфталат та ін.). Для створення наноструктурованих полімерних покриттів з високими фізико-механічними характеристиками та високою адгезією до поверхні нанесення розроблені кремнійорганічні олігомерні модифікатори та способи їх введення у склад ФПК з вивченням основних властивостей.

Для збільшення функціональності ФПК і покращення оптичних та фізико-механічних властивостей матеріалу проведено синтез кремнійорганічних олігомерних модифікаторів АД-1 і АД-2. Як вихідні компоненти для синтезу використовували гліцидилметакрилат (ГМА) та 3-амінопропілтриетоксисилан (АГМ-9). Кремнійорганічний акрилатний

Таблиця 2. Вплив складу ФПК на основні експлуатаційні характеристики

Шифр ФПК	Склад ФПК	Вміст модифікатора		Час експонування, с	Адгезія, бали	
		АД-1, %	АД-2, %		Картон	Поліпропілен
1	ОУА-ІЗФ	-	-	40	3	4
2	ОУА-РО	7	-	12	2	2
3	ОУА-РО	-	7	2	1	1

олігомер характеризується більшою функціональністю порівняно з вихідними продуктами (гідроксильна, амідна групи, подвійний зв'язок), що ефективно при введенні у склад ФПК. Отримані продукти відрізняються умовами проведеного синтезу. В продукті АД-1 наявна вторинна аміногрупа, в продукті АД-2 заміщено дві аміногрупи, в результаті чого збільшена кількість подвійних зв'язків, гідроксильних груп і зростає реакційна здатність продукту. Синтезовані кремнійорганічні аміносилоксанові олігомери введені у склад ФПК-2 і ФПК-3. Введення в базову полімерну матрицю певної кількості структурованих фрагментів кремнійорганічного олігомеру та метакрилату з третинною аміногрупою формує нанорозмірну систему з новими заданими властивостями, що дає змогу значно розширити можливості цих матеріалів і сфери їх застосування.

Визначено світлочутливість досліджених композиційних матеріалів, що відносно оцінено мінімальним часом експонування шару матеріалу (c) для отримання покриття без поверхневої липкості (ФПК-1 без модифікатора). Особливості складу та основні властивості досліджених ФПК наведено в табл. 2.

Значення показників адгезії покриттів до поверхні нанесення (полімерна плівка або картон) оцінена в балах за ГОСТ 15140 методом решітчастих надрізів (1бал відповідає високій адгезійній міцності; 2, 3 бали показують зниження адгезії; 4 бали – погана адгезія з руйнуванням шару).

Для визначення оптичних характеристик модифікованих ФПК використовували розроблений в Інституті фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України прилад спектрофотометр ПЛАЗМОН -71, а також спектрофотометр Fluorotest^{nano}-2S. Зразки для вимірювання мали тришарову структуру (скло-клей-скло) з відповідним фотоклеєм. Вимірювали залежність коефіцієнта відбиття (інтенсивність відбитого від зразка променя лазера) від кута падіння лазерного випромінювання на зразок з ФПК. Після закінчення процесу полімеризації знову вимірювали залежність коефіцієнта відбиття від кута падіння лазерного випромінювання на зразок з полімеризованим шаром матеріалу. Результати вимірювань обробляли за допомогою спеці-

ально розробленої програми і записували на персональному комп'ютері.

Фізико-механічні властивості ФПК визначали дослідженням розривного зусилля та показником опору до розшарування ламінату від основи. Розривне зусилля (P) визначали за допомогою розривної машини. З розробленого дослідного матеріалу з ламінатом готували стандартні зразки, які затискали у розривній машині. Після розриву зразка записували навантаження (Q), при якому відбувся розрив. Розраховували розривне зусилля (P) за формулою:

$$P = \frac{Q}{Ш \cdot T}, \text{ Н/мм}^2$$

де: $Ш$ – ширина стрічки в міліметрах (15 мм); T – товщина стрічки, мм.

Для визначення опору до розшарування використовували динамометр, на якому фіксували розтягнення пружини при роз'єднанні двох стрічок – основи і ламінату, які були з'єднані між собою шаром УФ-адгезиву. Опір до розшарування (міцність адгезивного з'єднання (A)) визначали за формулою:

$$A = \frac{P}{a},$$

де: P – зусилля розтягу; a – довжина стрічки розриву адгезивного шару.

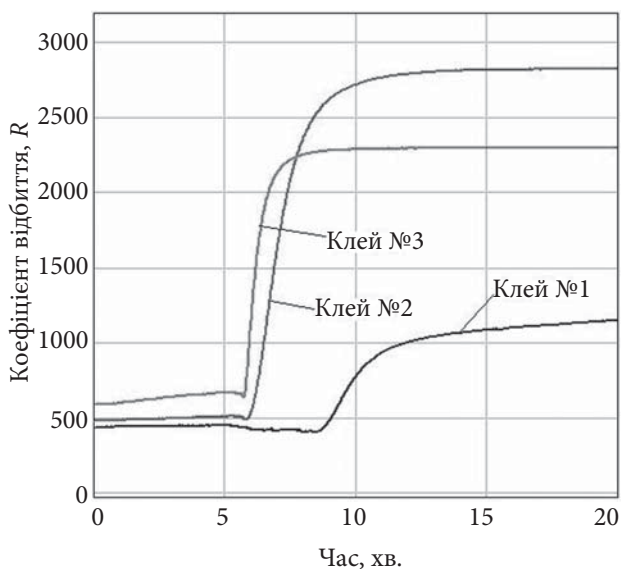


Рис. 1. Кінетичні криві швидкості полімеризації ФПК-1/ФПК-3 (УФ-клеїв)

Результати досліджень та їх обговорення

Аналіз даних табл. 1 показує значне зростання світлочутливості (зменшення часу експонування) ФПК на основі рицинової олії в порівнянні з ФПК на основі ізофорондізоціанату, також значне зростання ступеня і глибини фотохімічних перетворень (зростання твердості покриття). При експонуванні 2 с отримані структуровані покриття з достатньою поверх-невою твердістю, що відповідають умовам ламінації продукції та швидкості роботи поліграфічного обладнання. При експонуванні 10 с покриття повністю структуровані, що забезпечує якісне приєднання полімерної плівки при ламінуванні. Такі результати можна пояснити зростанням фотоактивності ФПК-РО за рахунок підвищення концентрації подвійних зв'язків, збільшенням активних центрів полімеризації. ФПК-4 з першою системою фотоініціаторів, забезпечує швидкість структуроутворення, більшу адгезійну міцність з'єднання матеріалів та використана для подальших досліджень.

Результати впливу кремнійорганічних модифікаторів АД-1 і АД-2 на властивості ФПК на основі рицинової олії, наведені в табл. 2, свідчать про значне покращення фотохімічних і механічних властивостей матеріалів. Високою світлочутливістю та адгезією до різних матеріалів характеризується ФПК-3 з більшою функціональністю завдяки введенню модифікатора АД-2.

Кінетика процесу полімеризації зображена на рис. 1. Початкове значення коефіцієнта відбиття відповідало точці на лівому схилі кривої ППР (поверхнево плазмонний резонанс) для кожної композиції до полімеризації. Під час процесу полімеризації ППР крива зміщувалась вправо, в результаті чого обрана точка змінювала розташування вище по схилу ППР

кривої, тому значення коефіцієнта відбиття зростало. Результати показали, що кожний ФПМ полімеризувався з різною швидкістю, тому швидкість пересування точки була різною як результат – зміна коефіцієнта відбиття теж. Це видно за нахилом кінетичних кривих на рис. 1. Найбільшу швидкість полімеризації мав ФПМ №3 (2100 од/хв.), середню – ФПМ №2 (1200 од/хв.), найменшу – ФПМ №1 (300 од/хв.). Отже, швидкість полімеризації ФПМ із вмістом 7 % модифікатора АД-2 у складі №3 в 7 разів вища, ніж у ФПМ №1 (без модифікатора), і майже в 2 рази вища, ніж у ФПМ №2 (7% модифікатора АД-1).

Швидкість полімеризації залежить від стану поверхні чи наявності ядер полімеризації. В ФПМ №2 та №3 такими ядрами полімеризації слугують кремнійорганічні структурні утворення АД-1 і АД-2, а для ФПМ №1 – поверхня розділу золото-клей. Площа поверхні ядер полімеризації впливає на швидкість полімеризації, що підтверджують криві на рис. 1. Аміносилоксановий олігомер з третинною аміногрупою АД-2 має розгалуженішу структуру, більш дисперсний, тому швидкість полімеризації вища.

За результатами розрахунків було визначено показники заломлення (n) для клеїв до та після полімеризації (табл. 3). В таблицю також занесені значення кутів Брюстера (Θ_B) і кутів мінімуму кривих ППР (Θ_{min}) у кутових градусах до та після полімеризації. Також вказані відносне зростання у відсотках значень кутів ($\delta\Theta_{min}$, $\delta\Theta_B$) та абсолютне зростання показника заломлення клею (Δn). За результатами даних табл. 3 можна зробити висновок, що клеї №2 та №3 рівномірніше полімеризуються по всій товщині зразка, тому зсув мінімуму кривої ППР і кута Брюстера майже однаковий, на відміну від випадку з клеєм №1. Це пов'язано з тим, що поле ППР відчуває зміну показника

Таблиця 3. Результати вимірювання показника заломлення ФПК

№ ФПК	До полімеризації			Після полімеризації			Відносна зміна, %		Δn
	Θ_{min}	Θ_B	n	Θ_{min}	Θ_B	n	$\delta\Theta_{min}$	$\delta\Theta_B$	
	град	град		град	град				$\times 10^{-3}$
1	70,82	65,78	1,4615	70,84	65,82	1,4628	0,03	0,06	1,3
2	70,77	65,70	1,4602	73,42	68,22	1,4816	3,75	3,83	21,4
3	70,11	64,99	1,4507	71,13	65,95	1,4655	1,46	1,48	14,8

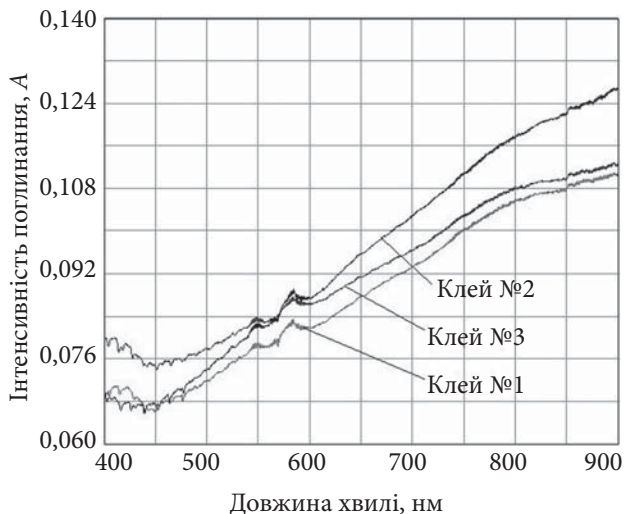


Рис. 2. Характеристика поглинання шару ФПК (діапазон хвиль 400–900 нм)

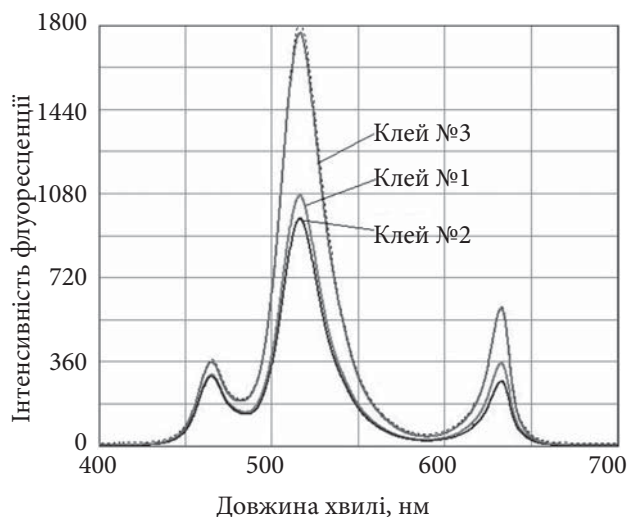


Рис. 3. Флуоресценції структур скло–ФПК–скло

заломлення тільки на відстані від чутливої поверхні (шару золота), рівній половині довжини хвилі збуджуючого випромінювання (лазера), яка дорівнює 425 нм. Кут Брюстера (ПВВ) у свою чергу визначається показником заломлення на межі поділу середовищ золото–клей, лінійні розміри якої на декілька порядків менші за 425 нм. Отже можна зробити висновок, що швидкість полімеризації залежить від стану поверхні чи наявності ядер полімеризації.

В результаті досліджень визначено також коефіцієнт поглинання зразків з фотоклеями різного складу (рис. 2) в діапазоні хвиль 400–900 нм. Результат вимірювання флуоресценції

структур скло–клей–скло в діапазонах хвиль 400–700 нм представлено на рис. 3.

Аналіз рис. 2 та 3 показує, що клей №1 має найбільшу прозорість (найменше поглинання) у видимому діапазоні довжин хвиль (400–750 нм) і порівняно невисокий рівень флуоресценції, що пов'язано не тільки з відсутністю добавок (кремнійорганічних акрилатів АД1 і АД2), а й з більшим вмістом, ніж у решти клеїв, активного мономеру–розбавлювача (ТГМ 3). Клей №2 має найбільше поглинання у видимому діапазоні, для ФПК 3 (клей №3) характерне також зростання поглинання у видимому діапазоні довжин хвиль, у порівнянні з ФПК 2 він більш прозорий, що зумовлено процесом просторового структуроутворення з утворенням нанокомпозиційного матеріалу.

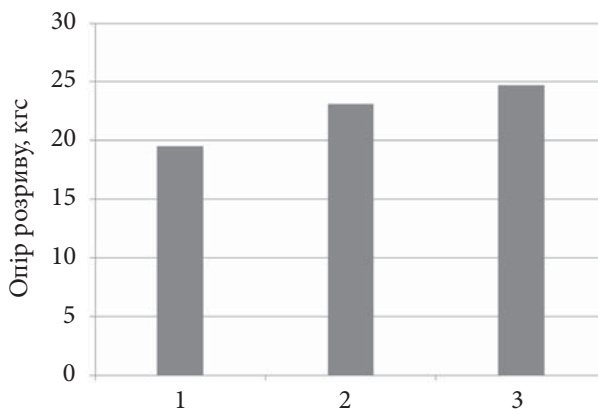


Рис. 4. Діаграма міцності на розрив картону Arktika (215 г/м²): 1 – без припресованої плівки; 2 – з припресованою плівкою; 3 – з нанесеним фарбовим шаром і припресованою плівкою

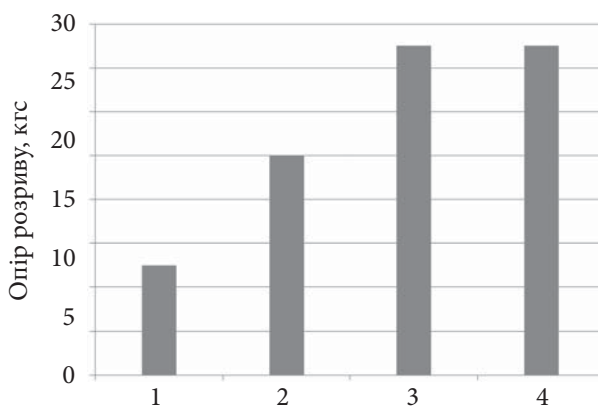


Рис. 5. Діаграма опору розшаруванню (адгезії) полімерних матеріалів: 1 – самоклеюча поліпропіленова плівка; 2 – самоклеюча поліетиленова плівка; 3 – полівінілхлорид; 4 – полістирол

Введення модифікаторів – кремнійорганічних акрилатів у склад ФПК приводить до структурних перетворень матеріалу з формуванням наночастинок, що спричиняє значні зміни властивостей. Можна констатувати зростання швидкості полімеризації шару, особливо для ФПК-3 з більш активним олігомерним модифікатором та показника заломлення полімеру, полімеризація відбувається більш рівномірно у всьому об'ємі шару, зменшується також прозорість шару у видимому діапазоні довжин хвиль, значно зростає інтенсивність флуоресценції, що впливає на утворення полімерної структури з новим комплексом властивостей. Істотні зміни для цієї ФПК пояснюються хімічною структурою АД 2 з третинною аміногрупою та збільшеним вмістом фрагментів триетоксисилану.

Експлуатаційні властивості різної поліграфічної продукції при її ламінуванні з використанням модифікованих ФПК ілюструють діаграми на рис. 4, 5. Як видно з рис. 4, припресування плівки ВОРР до картону Арктика (215 г/м²) з використанням модифікованого ФПК-5 збільшує його міцність на розрив вздовж волокон з 19,52 до 23,10 кгс з припресованою плівкою і до 24,70 кгс з нанесеним фарбовим шаром і припресованою плівкою.

Важливим технологічним показником використання розробленого наноконпозиційного матеріалу є його опір розшаруванню після проведення процесу ламінування. Дослідження опору розшаруванню з використанням розробленого ФПК-5 проводили з самоклеючими та плівковими полімерними матеріалами. Як видно з рис. 5, після припресування плівки ВОРР до досліджуваних матеріалів, розроблений наноматеріал забезпечує необхідну міцність їх з'єднання (адгезії), зокрема: 37,5 Н/м самоклеюча поліпропіленова плівка FASSON PP60 TOP CLEAR / S4000 / PET30; 40,0 Н/м самоклеюча поліетиленова плівка FASSON PE85 CAST TOP CLEAR / S692N / BG40 White; 42,5 Н/м полівінілхлорид і полістирол. Аналіз отриманих результатів показує перспективність використання розроблених ФПК при ламінуванні поліграфічної продукції та пакування. При цьо-

му підвищується якість продукції, посилюється стійкість до дії зовнішніх факторів, зростає довговічність при експлуатації.

Висновки

В результаті проведених досліджень і з урахуванням особливостей технології ламінування поліграфічної продукції розроблені склад і метод синтезу фотополімеризаційної композиції на основі рицинової олії ФПК-РО з визначенням оптимальної системи фотоініціаторів. Такий склад ФПК відповідає технічним вимогам до фотоклею, характеризується високою світлочутливістю (не більше 2–3 с експонування) та адгезійною міцністю при склеюванні матеріалів різної природи.

Розроблені та синтезовані кремнійорганічні акрилатні олігомерні модифікатори АД-1 і АД-2 з використанням гліцидилметакрилату та 3-амінопропілтриетоксисилану з наступним введенням у склад ФПК, а також досліджені їхні фотохімічні, оптичні, механічні та адгезійні властивості.

Кінетичні дослідження процесу полімеризації модифікованих ФПК показали вплив складу на основні параметри та дали можливість визначити оптимальний модифікатор АД-2, його концентрацію 7 % для досягнення необхідних властивостей покриттів відповідно до технології використання.

Фізико-механічні властивості за оцінкою міцності на розрив та опору розшаруванню також ілюструють високі значення у відповідності з вимогами з експлуатації ламінованої продукції.

Проведено випробування композиційних матеріалів на поліграфічних підприємствах при оздобленні поліграфічної продукції методом ламінації із заміною імпортних матеріалів і досягненням високих якісних та експлуатаційних характеристик.

Розроблені фотополімеризаційні модифіковані матеріали впроваджуються на поліграфічних підприємствах Києва і Львова при ламінуванні етикеткової та пакувальної продукції.

REFERENCES

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. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.09.008>
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. <https://doi.org/10.1007/BF03218467>
9. Bauer F., Flyunt R., Czihal K., Ernst H., Naumov S., Buchmeiser M.R. UV curing of nanoparticle reinforced acrylates. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Part B, 2007, **265**: 87–91. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.08.030>

Recieved 11.11.2019

В.Г. Сисюк,

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина,
E-mail: sisyk.valentina@gmail.com

В.М. Гранчак,

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

П.М. Давискиба

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

Л.И. Зель,

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

Н.Г. Угро,

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

В.З. Маїк,

Украинская академия печати, 19, ул. Под Голоском, Львов, 79020, Украина,

В.В. Агеева,

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

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛИ ДЛЯ УФ - ТЕХНОЛОГИЙ ОТДЕЛКИ ПОЛИГРАФИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ МЕТОДОМ ЛАМИНАЦИИ

Разработаны и исследованы чувствительные к действию УФ-излучения полимеризационные композиции (ФПК) на основе олигоуретан- и олигоэфиракрилатов с использованием в составе синтезированных кремний-органических олигомерных модификаторов. Модификация ФПК позволяет получать наноструктурируемые фотополимерные материалы для изготовления и отделки полиграфической продукции методом ламинирования и заменять импортные материалы. С учетом особенностей технологии ламинирования продукции разработан состав и метод синтеза фотополимеризационной композиции на касторовом масле с выбором оптимальной системы фотоинициаторов. Разработанный состав ФПК соответствует техническим требованиям к фотоклею и характеризуется высокой светочувствительностью (не более 2–3 с облучения), а также адгезионной прочностью при склеивании материалов различной природы. Разработаны и синтезированы кремнийамиоакрилатные модификаторы, характеризующиеся повышенной функциональностью, и отличающиеся активностью аминогруппы. Включение в базовую полимерную матрицу определенного количества структурированных фрагментов кремнийорганических олигомеров формирует наноразмерную систему с заданными свойствами, что позволяет создавать новые композиционные материалы с регулируемыми свойствами. Использование модификаторов в составе ФПК значительно улучшает физико-химические и механические свойства композиций и покрытий. Созданные модифицированные наноконпозиции позволили заменить импортные материалы, улучшить качество продукции, усовершенствовать технологический процесс ламинирования

печатной продукции и упаковки. Проведены производственные испытания на полиграфических предприятиях Киева и Львова.

Ключевые слова: фотополимеризация, олигомерные модификаторы, фотоактивность, нанокomпозиты, кремнийорганические соединения, ламинирование, кинетика, светочувствительность, адгезия.

V.G. Sysyuk,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,
E-mail: sisyk.valentina@gmail.com

V.M. Granchak,

L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry NAS of Ukraine, 31, Nauki Ave., Kyiv, 03028, Ukraine,

P.M. Daviskiba,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,

L.I. Zel,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,

N.G. Ugro,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,

V.Z. Maik,

Ukrainian Academy of Printing, 19, Pid Goloskom str., Lviv, 79020, Ukraine,

V.V. Ageeva,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

MODIFIED NANOCOMPOSITE MATERIALS FOR UV-TECHNOLOGIES FOR PRODUCTS FINISHING PRINTING BY LAMINATION

Lamination is the process of gluing and packaging a transparent film to printed products to improve shopfront, protect it from pollution and moisture, and to increase mechanical strength and durability. For the processes of conjunction the protective film and printing products, special adhesive systems, including photopolymerization are used.

The development and investigations of UV-sensitive polymerization compositions (PhPC) based on oligourethane and oligoester acrylates using synthesized silicon-organic oligomeric modifiers have been carried out. Modification of PhPK allows obtaining nanostructured photopolymer materials for manufacture and decoration of printing products by lamination and substitute imported materials. Taking into account the peculiarities of the laminating products technology, a composition and method for the synthesis of photopolymerization compositions in castor oil with the optimal photoinitiator system selection have been developed. The developed PhPC composition conform to technical requirements for photoglue and is characterized by high photosensitivity (less 2-3 seconds of exposure), as well as adhesive strength during various nature materials gluing. Silicon aminoacrylate modifiers, characterized by increased functionality and different amino group activity, were developed and synthesized. The inclusion in the base polymer matrix of a certain number of structured fragments of organosilicon oligomers forms a nanoscale system with desired properties, which allows the creation of new composite materials with controlled properties. Using of modifiers in PhPK significantly improves the physicochemical and mechanical properties of compositions and coatings.

The designed modified nanocompositions have achieved to substitute of imported materials, enhance product quality, and improve the technological process of printed products lamination and packaging. Production tests at print services in Kyiv and Lviv were carried out.

Keywords: photopolymerization, oligomeric modifiers, photoactivity, nanocomposites, organosilicon compounds, lamination, kinetics, photosensitivity, adhesion.