



<https://doi.org/10.15407/polymerj.47.02.082>

УДК 541.64:678.6, 544.522: 544.525

**ВАЛЕНТИНА СИСЮК**

ORCID: 0000-0003-4371-337X

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

e-mail: sisyk.valentina@gmail.com

**ВАСИЛЬ ГРАНЧАК**

ORCID: 0000-003-3662-3093

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України

31, пр-т Науки, Київ

**ВОЛОДИМИР ГРИЩЕНКО**

ORCID: 0000-0002-4951-936X

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

e-mail: sisyk.valentina@gmail.com

**СТЕПАН КУЧМІЙ**

ORCID: 0000-0002-5576-5858

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України

31, пр-т Науки, Київ

**ЛЮБОВ ЗЕЛЬ**

ORCID: 0000-0002-0663-8262

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

e-mail: sisyk.valentina@gmail.com

## **СТВОРЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЙНИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСАХ ЗАПИСУ ТА ОЗДОБЛЕННЯ ІНФОРМАЦІЇ**

*Розроблено фотополімеризаційноздатні композиційні матеріали (ФПК) із полішеними фотохімічними й фізико-механічними властивостями, що дають змогу використовувати їх при формуванні покриттів і стереолітографічних зображень, зокрема в технології 3D-друку, досліджено їхні властивості. Вивчено вплив природи й кількості складових полімеризаційної композиції на процеси фотоотверднення уретанметакрилатних та етеракрилатних олігомерів з додаванням кремнійорганічних модифікаторів і метакрилатів третинних амінів при їх опроміненні світлодіодними лампами різної довжини хвилі за наявності фотоініціаторів. Вивчено вплив природи й кількості фотоініціаторів на оптичні та полімеризаційні властивості матеріалів і покриттів із застосуванням спектрометра ПЛАЗМОН-71. Аналіз розроблених модифікаторів — олігосиланакрилату на основі 3-гліцидилметакрилату (ГМА) і 3-амінопропілтриетоксисилану (АГМ-9), 3-метакрилоксипропілтриметоксисилану (МЕМО) й синтезованого продукту епоксіаміносилоксанового олігомеру (ЕПАМ) на основі 3-гліцидилок-*

Цитування: Сисюк В., Гранчак В., Грищенко В., Кучмій С., Зель Л. Створення та дослідження наноструктурованих фотополімеризаційних композицій для використання в технологічних процесах запису та оздоблення інформації. *Полімерний журнал*. 2025. **47**, № 2. С. 82—93. <https://doi.org/10.15407/polymerj.47.02.082>

© Publisher PH “Akademperiodyka” of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article distributed under the CC BY-ND 4.0 licence

сипропілтриметоксисилану та АГМ-9 показав їх перспективність для модифікації ФПК і спрямованого регулювання властивостей відповідно до технологічного призначення. Застосування оптимальної кількості кремнійорганічних модифікаторів забезпечує найкраще поєднання фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей фотополімерного матеріалу, значно поліпшує експлуатаційні характеристики залежно від призначення матеріалу. Розроблені нанокompозитні фотополімеризаційні матеріали знайшли застосування при виготовленні й оздобленні упаковки, фотоадгезивів, оптичних клеїв, штампів, рельєфно-крапкових зображень шрифту Брайля для незрячих, стереолітографічного запису 3D-інформації при друкуванні об'ємних зображень та інших фотоактивних матеріалів. При проведенні виробничих випробовувань отримано позитивні результати.

**Ключові слова:** фотополімеризація, фотоініціатор, олігомерні модифікатори, фотоактивність, нанокompозити, кремнійорганічні олігомери, полімерна матриця, кінетика, спектрофотометрія, стереолітографія.

## Вступ

Проблема створення нових фотополімеризаційних матеріалів з необхідним комплексом фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей завжди була актуальною і нині вирішується введенням у полімерну матрицю певної кількості структурованих фрагментів з формуванням нанорозмірних систем для отримання композиційних матеріалів різного призначення [1—3]. При розробленні таких матеріалів перспективне застосування кремнійорганічних модифікаторів, за допомогою яких можна змінювати залежно від потреб фотохімічні та оптичні властивості матеріалів, їхні електропровідні, міцнісні, адгезійні та теплопровідні характеристики [4—6]. Головними факторами, що впливають на ті чи інші властивості, зазвичай є природа органічного замісника модифікатора, довжина сполуки (або його молекулярна маса). Крім того, включення нових замісників дає змогу вводити в них реакційноздатні групи, наприклад амідні, акрилатні, при збереженні деяких характерних властивостей кремнійорганічного модифікатора. Такі сполуки можна використовувати для отримання матеріалів підвищеної світлочутливості з високими показниками адгезійних і міцнісних характеристик.

Органо-неорганічні полімерні матеріали на основі кремнію відкривають можливості створення нових композитів для нанесення та полімеризації на різних поверхнях, також склеювання під дією УФ-опромінювання в поліграфічних технологіях та оптоелектроніці. Проте такі матеріали, які здебільшого складаються з суто органічних складових, часто мають низьку теплову стабільність, низькі показники фізико-механічних характеристик (абразивна стійкість, міцність до подряпин, твердість і т. п.) і невисокі оптичні властивості. Більш

перспективний напрям — розроблення гібридних композиційних матеріалів шляхом додавання до органічної матриці неорганічних частинок. Це можуть бути наночастинки оксидів металів чи неметалів, наприклад кремнезему, який досить доступний у промисловості, або ж модифікувальні добавки кремнійорганічних сполук [7]. Проте висока специфічність і гідрофільність поверхні кремнезему та інших наноксидів є причиною нерівномірності їх дисперсії в органічних матеріалах, надмірної скупченості в покриттях, високої в'язкості композиційних сумішей і зменшення швидкості фотополімеризації при їх додаванні до фотополімеризаційноздатних композицій, що істотно обмежує використання отриманих композитів. Щоб вирішити всі ці проблеми нанокремнезем перед використанням модифікують. Відомо, що модифікація з використанням, наприклад, відповідного вінілсилану чи акрилсилану не тільки поліпшує дисперсію наноматеріалу в органічній матриці, а й за рахунок подвійних зв'язків акрилсилану він зв'язується з іншими складовими матеріалу, що поліпшує фізико-хімічні й механічні характеристики гібридного матеріалу [8].

Отже вивчення фотополімеризації олігомерів і мономерів за наявності кремнійорганічних модифікаторів та інших нанорозмірних частинок і отримання на їх основі наноструктурованих полімерів може сприяти розробленню чутливих до світла полімеризаційноздатних композицій на основі олігоуретан- та олігоетеракрилатів для використання в технологічних процесах поліграфії, приладобудування, стереолітографічного запису 3D-інформації. Створення нанокompозитиних полімерних матеріалів потребує забезпечення певного комплексу фотохімічних і фізико-механічних властивостей фотополімеризаційних матеріалів, які використовують у цих технологіях.

Проведена робота полягала у створенні й дослідженні чутливих до дії світла полімеризаційноздатних композицій на основі олігоуретанакрилатів та олігоетеракрилатів з використанням кремнійорганічних модифікаторів для отримання наноструктурованих реєструвальних середовищ, які можуть бути використані в технологічних процесах запису інформації при виготовленні та оздобленні поліграфічної продукції із заміною імпорتنних матеріалів, а також для виготовлення упаковки, фотоадгезивів, оптичних клеїв, штампів, рельєфно-крапкових зображень шрифту Брайля для незрячих та інших фотоактивних матеріалів. Наразі не існує вітчизняних розробок у цій сфері. У порівнянні з закордонними аналогами розроблені наноконкомпозити характеризуються значним поліпшенням комплексу фотохімічних і фізико-механічних властивостей, дають змогу замінити дорогі імпорتنні матеріали, розширити сфери застосування з забезпеченням можливості їх регулювання відповідно до конкретних технологічних умов.

Результати роботи базуються на теоретичному та експериментальному обґрунтуванні основних принципів синтезу фотополімеризаційноздатних систем. До складу фотополімеризаційноздатних композицій (ФПК) входили реакційноздатні олігомер-мономерні системи, фотоініціатори, кремнійорганічні наноструктуровані модифікатори та ін., які забезпечують вільнорадикальний механізм полімеризації з формуванням гетерогенної структури нанорозмірних композитів [7].

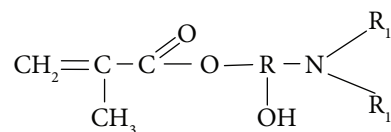
## Експериментальна частина

Композиційні матеріали створювали на основі олігоуретанакрилату, що являє собою продукт взаємодії ізофорондіізоціанату, поліпропіленгліколю та акрилатного мономеру і позначений як ОУА-27. Цей продукт випускають промислово під назвою «смола № 27». Він має такі основні характеристики: молекулярна маса ~1700, функціональність за подвійними зв'язками — 2, кількість у композиції близько 50 мас.%. Як акрилатний олігомер додавали 20—23 мас.% триетиленглікольдиметакрилату (ТГМ-3), який також може виконувати функцію активного розчинника композиції. До складу додавали реакційноздатні олігоете-

ракрилати, фотоініціатори, фотосенсибілізатори, кремнійорганічні модифікатори та інші наночастинки. Регулювали властивості ФПК використанням функціоналізованих олігомерних модифікаторів.

Одним зі шляхів модифікації обрали збільшення функціональності фоточутливої системи, а також її реакційної здатності. Процес модифікації здійснювали додаванням реакційноздатних сполук (олігомерів або мономерів), які реагують із компонентами композиції і змінюють у певному напрямі її властивості, зумовлені структурними перетвореннями полімерної сітки. До складу ФПК вводили 3 мас.% фотоініціатора Irgacur 651. Для збільшення реакційної здатності та світлочутливості ФПК до їх складу вводили 10 мас.% синтезованого олігомерного модифікатора — олігометакрилату з третинною аміногрупою, який виконує функцію прискорювача полімеризації (ПП), а також 3 мас.% фотосенсибілізатора бензофенон [8].

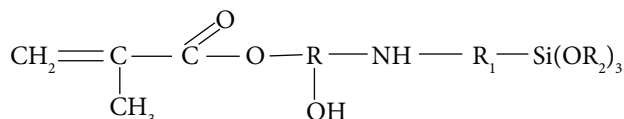
Олігометакрилат (ПП) отримано взаємодією гліцидилметакрилату та діетиламіну, продукт характеризується збільшенням функціональності порівняно з вихідними мономерами (наявність гідроксильних, амідних груп, подвійних зв'язків). Особливості хімічної природи продукту забезпечують кращу реакційну здатність ФПК. Формула продукту має такий вигляд:



Введення функціональних груп до алкоксильного радикала олігомерів зумовлює зміни активності подвійних вуглеводневих зв'язків, а також реакційної здатності в нерадикальних реакціях, що змінює процес структуроутворення та спричиняє появу нових властивостей. Олігометакрилати з третинною аміногрупою в алкоксильному радикалі істотно підвищують світлочутливість ФПК за рахунок участі аміногрупи в передачі ланцюга, фотоокисно-відновних процесах за участю кисню, утворенням експлексів.

Також синтезовано кремнійорганічний модифікувальний олігомер з високою реакційною здатністю. Для синтезу використовували гліцидилметакрилат (ГМА) та 3-амінопро-

пілтриетоксисилан (АГМ-9). Кремнійорганічний акрилатний олігомер (олігосиланакрилат) характеризується більшою функціональністю порівняно з вихідними продуктами (гідроксильна, амідна групи, подвійний зв'язок), що ефективно при введенні в фотополімеризаційні композиції. Формула отриманого продукту модифікатор 1 має такий вигляд:



Також як кремнійорганічний модифікатор використано 3-метакрилоксипропілтриметоксисилан (МЕМО) за наявності алкоксигруп; вони гідролізуються з утворенням силанольних груп, які можуть хімічно приєднуватися до неорганічних субстратів. Також цей продукт характеризується наявністю метакрилових функціональних груп, які взаємодіють у процесі полімеризації ФПК. Формула продукту модифікатор 2 має такий вигляд:  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ .

У дослідженнях використано синтезований кремнійорганічний модифікатор — модифікатор 3. Для отримання цього продукту (ЕПАМ) застосовували 3-гліцидилоксипропілтриметоксисилан (ГЛІМО — орґанофункціональний силан), що діє як підсилювач адгезії між неорганічними матеріалами й органічними полімерами), та 3-амінопропілтриетоксисилан (АГМ-9 — біфункціональний силан). Утворення кінцевого продукту ЕПАМ у процесі синтезу характеризується зникненням епоксидних груп і збільшенням кількості гідроксильних. У процесі синтезу відбувається розкриття епоксидного кільця та поступове витрачання гліцидильних груп на взаємодію з активним воднем аміну з утворенням гідроксильних груп. Двоїста хімічна природа реакційної здатності утвореного продукту може забезпечити хімічне зв'язування як неорганічних матеріалів (скло, кераміка, метали), так і органічних полімерних покриттів, тобто виконувати функцію промотора адгезії.

У табл. 1 наведено дані щодо впливу ФПК на основі різних олігоуретанакрилатів (ОУА) на експлуатаційні властивості матеріалів і покриттів. Для порівняння використовували такі ОУА:

ФПК № 1 — ОУА-2000Т на основі ароматичного тризоціанату, ММ ~2600;

ФПК № 5 — ОУА-ІЗФ на основі аліфатичного дізоціанату, ММ ~3100;

ФПК № 6 — ОУА-1000ТL на основі аліфатичного дізоціанату, ММ ~2500;

ФПК № 7 — ОУА-27 на основі аліфатичного дізоціанату, ММ ~1700.

Адгезію визначали методом решітчастих надрізів: 1 бал відповідає високій адгезійній міцності; 2, 3 бали — відповідне зниження адгезії до основи; 4 бали — погана адгезія з повним руйнуванням. Показник міцності при згинанні визначали у мм як стійкість поверхні до згинання навколо металевих циліндрів різного діаметра. Твердість у відносних одиницях визначали за маятниковим приладом МЕ-3. Час затверднення відносно визначали мінімальним часом експонування шару матеріалу (с) для отримання покриття без поверхневої липкості.

Деформаційні властивості при дії змінного навантаження (0,4—3,8 МПа) на матеріал досліджували на еластометрі Чехмана. Деформаційні властивості зразків за сталого навантаження 0,7 МПа визначали на приладі ІЗВ-1.

Таблиця 1. Вплив добавки ФПК на властивості матеріалів

| Основні властивості            | Шифр ФПК (на основі різних ОУА), зовнішній вигляд — прозора |   |      |   |      |   |      |   |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------|---|------|---|------|---|------|---|
|                                | 1                                                           |   | 5    |   | 6    |   | 7    |   |
| Розтікання, мм                 | 66                                                          |   | 68   |   | 71   |   | 73   |   |
| Час затверднення, с            | 80                                                          |   | 45   |   | 60   |   | 30   |   |
| Твердість, відн. од.           | 0,13                                                        |   | 0,28 |   | 0,22 |   | 0,35 |   |
| Міцність при згинанні, мм      | 3                                                           |   | 1    |   | 1    |   | 1    |   |
| Адгезія, бали (кераміка/метал) | 3                                                           | 2 | 1    | 2 | 2    | 2 | 1    | 1 |

Таблиця 2. Компонентний склад ФПК (мас.%)

| № | ОУА-27 | ТГМ-3 | Irgacure 651 | Бензофенон | Кремнійорганічний акрилат | Аміноакрилат |
|---|--------|-------|--------------|------------|---------------------------|--------------|
| 7 | 70     | 20    | 2            | 2          | 4                         | 2            |



Аналіз таблиці показав, що обраний ОУА на основі смоли 27 (ФПК № 7) забезпечує високі експлуатаційні показники та відповідає вимогам для формування покриттів і рельєфних зображень; варто зазначити, що він випускається промисловістю України.

У роботі досліджено вплив природи й кількості фотоініціаторів (Irgacure 819, Irgacure 651, Darocur 1173 і камфорохінон) на процес фотополімеризації уретанметакрилатних композиційних матеріалів [9, 10].

Показники швидкості та кінетики фотополімеризації досліджували на спектрометрі ПЛАЗМОН-71, який базується на фізичному явищі поверхневого плазмонного резонансу (ППР) і розроблений в Інституті напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова. Вимірювали й записували зміну значення коефіцієнта відбиття в часі для обраного ряду зразків. Початкове значення коефіцієнта відбиття відповідало точці на лівому схилі кривої ППР для кожного шару до початку полімеризації. Цій точці відповідав певний кут падіння лазерного променя на поверхню поділу «золото-шар». Під час процесу полімеризації ППР крива зміщувалася праворуч, внаслідок чого обрана точка пересувалася вгору по схилу кривої ППР, тому значення коефіцієнта відбиття зростало. Кожний шар полімеризувався за різної швидкості, тому швидкість пересування точки і, відповідно, зміна коефіцієнта відбиття була різною, що можна побачити з нахилу кінетичних кривих, наведених нижче. Результати вимірювань обчислювали за допомогою спеціально розробленої програми і записували на ПК [11, 12].

З використанням спектрофотометра ПЛАЗМОН-71 досліджено оптичні властивості модифікованих різними модифікаторами ФПМ, призначених для виготовлення фотоклеїв: № 1 — без модифікатора, № 2 — 10 мас.% МЕМО, № 3 — 7 мас.% ЕПАМ. Визначали залежність коефіцієнта відбиття (інтенсивність відбитого від зразка променя лазера) від кута падіння лазерного випромінювання на зразок із ФПМ. Після закінчення процесу полімеризації знову вимірювали залежність коефіцієнта відбиття від кута падіння лазерного випромінювання на зразок з полімеризованим шаром матеріалу. Кінетика процесу полімеризації зображена на рис. 4.

Кінетику фотополімеризації ФПК досліджено на ІЧ-спектрометрі TENSOR 37 фір-

ми BRUKER при проходженні випромінювання через зразки ФПК, сформовані між двома скельцями NaCl. Попередньо зразки були опромінені УФ-джерелом із різною експозицією. Для обраної композиції з різним часом опромінення одержано спектри поглинання у визначеному діапазоні довжини хвиль. Компонентний склад досліджуваної ФПК наведено в табл. 2.

## Результати дослідження та їх обговорення

Компонентний склад композицій і кінетику їх фотополімеризації наведено у табл. 3 та на рис. 1. З даних видно, що як природа, так і кількість фотоініціатора впливають на оптичні характеристики композиції, що своєю чергою позначається на кінетичних параметрах світлодіодної полімеризації, таких як індукційний період і швидкість фотополімеризації.

Аналіз кінетичних кривих показав, що перші чотири композиції дуже сильно відрізняються від останніх двох за всіма параметрами фотополімеризації. Це підтверджується даними табл. 4, в якій наведено кількісні характеристики кінетичних кривих.

Наведені дані свідчать про те, що композиції з камфорохіноном відзначаються малою швидкістю фотополімеризації порівняно з іншими композиціями, а також характеризуються великим індукційним періодом процесу. Основні кінетичні показники (тривалість полімеризації шару, швидкість полімеризації, індукційний період) визначають вибір оптимального компонентного складу ФПК відповідно до призначення. Визначено, що найкращі кінетичні показники мають ФПК 1,3, в яких наявні фотоініціатори Irgacure 819 або Irgacure 651. Отже для процесу фотополімеризації оптичні характеристики матеріалів набувають великого значення. Як показали подальші дослідження, при використанні світлодіодної лампи за довжини випромінювання 407 нм значення полімерних характеристик набувають значно більших величин, що вказує на істотний вплив оптичного поглинання матеріалу. В табл. 5 наведені кінетичні значення фотополімеризації вказаних матеріалів.

Як видно з даних табл. 5, для всіх композицій, крім № 4, швидкість полімеризації зрос-

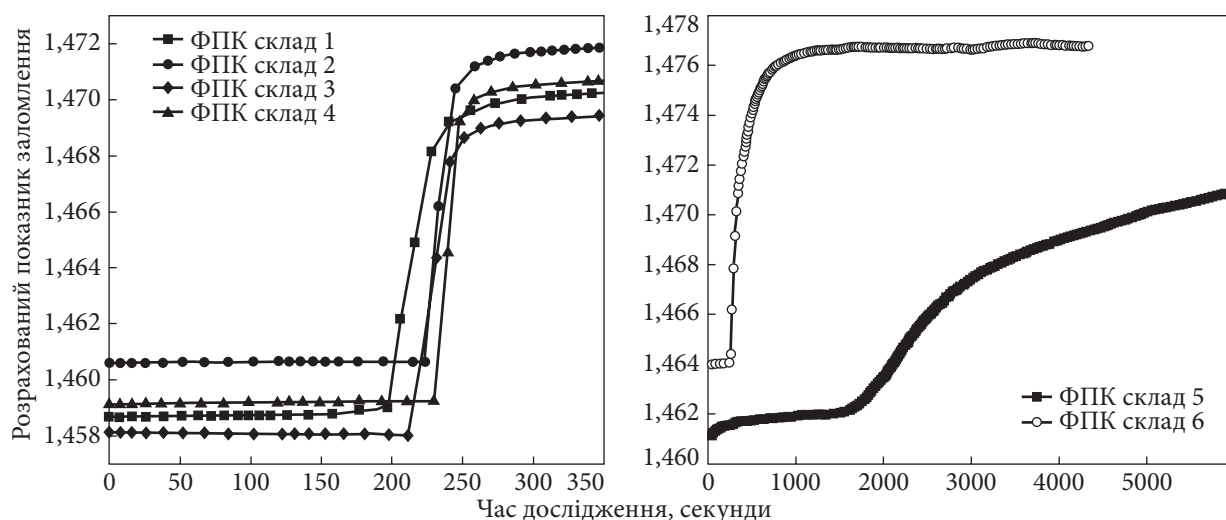


Рис. 1. Кінетика фотополімеризації композиції, виміряна спектрометричним методом

Таблиця 3. Компонентний склад досліджуваних ФПК (мас.%)

| № | Смола 27 | Irgacure 651 | Irgacure 819 | Darocur 1173 | Камфоро хінон | Триетаноламін |
|---|----------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| 1 | 99       | —            | 1            | —            | —             | —             |
| 2 | 98       | —            | 1            | 1            | —             | —             |
| 3 | 99       | 1            | —            | —            | —             | —             |
| 4 | 98       | 1            | —            | 1            | —             | —             |
| 5 | 98,5     | —            | —            | —            | 0,5           | 1             |
| 6 | 99,5     | —            | —            | —            | 0,5           | —             |

Таблиця 4. Експериментальні й обчислені полімеризаційні характеристики досліджуваних композицій

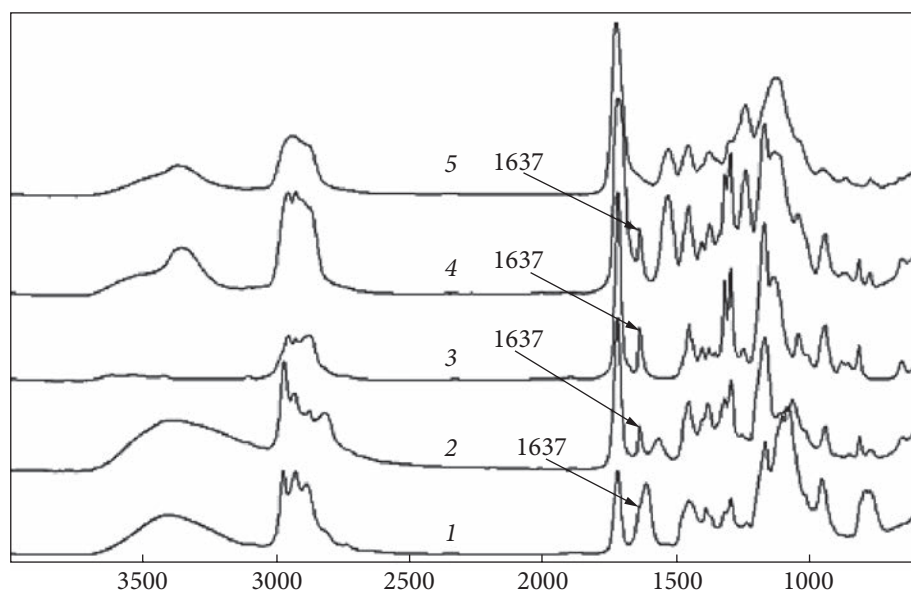
| № | Відносна зміна ПЗ, % | Тривалість полімеризації, с | Швидкість полімеризації, нм/с | Індукційний період, с | Спектр пропускання, нм |
|---|----------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------|------------------------|
| 1 | 0,81                 | 61                          | 6,9 (9,5) *                   | 17                    | 410...750              |
| 2 | 0,77                 | 65                          | 6,4 (19,0) *                  | 43                    | 420...750              |
| 3 | 0,78                 | 71                          | 5,9 (10,7) *                  | 32                    | 430...750              |
| 4 | 0,79                 | 68                          | 6,2 (23,2) *                  | 50                    | 427...750              |
| 5 | 0,9 *                | 11700                       | 0,036                         | 1420                  | 642...750              |
| 6 | 0,85                 | 1560                        | 0,27                          | 74                    | 645...750              |

\* Швидкість полімеризації без урахування індукційного періоду, тобто тільки за період зміни ПЗ ФПК.

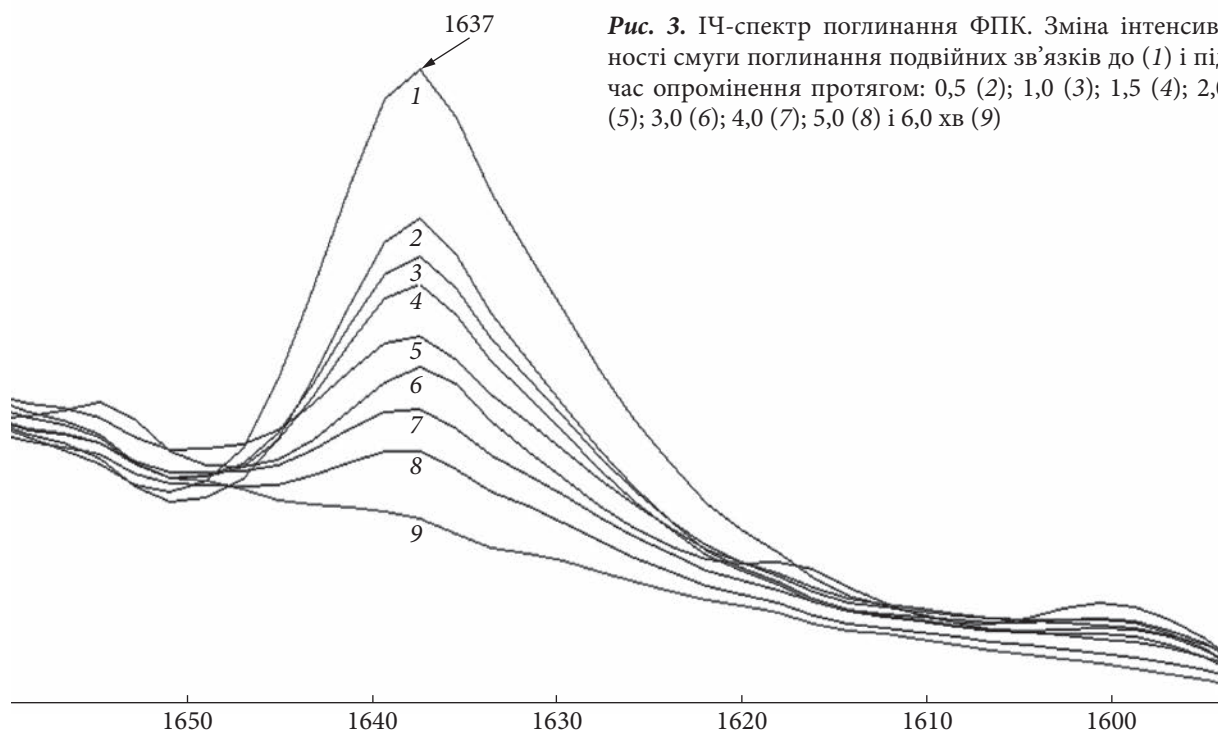
Таблиця 5. Результати дослідження оптичних і кінетичних показників ФПК при опроміненні за  $\lambda = 407$  нм

| № | ПЗ до полімеризації, RIU | ПЗ після полімеризації, RIU | Відносна зміна ПЗ, % | Тривалість полімеризації, с | Швидкість полімеризації, нм/с | Індукційний період, с |
|---|--------------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| 1 | 1,4588                   | 1,4710                      | 0,84                 | 48                          | 8,75 (15,55)                  | 21                    |
| 2 | 1,4595                   | 1,4716                      | 0,83                 | 38                          | 11,05 (23,33)                 | 20                    |
| 3 | 1,4588                   | 1,4703                      | 0,79                 | 55                          | 7,64 (20)                     | 34                    |
| 4 | 1,4598                   | 1,4713                      | 0,79                 | 54                          | 7,78 (20)                     | 33                    |

Примітка. Значення в дужках відповідає швидкості полімеризації без урахування індукційного періоду, тобто тільки за період зміни ПЗ ФПК.



**Рис. 2.** ІЧ-спектр поглинання ФПК після опромінення (5) і вихідних компонентів: 1 — кремнійорганічний олігоакрилат; 2 — аміноакрилат; 3 — ТГМ-3; 4 — ОУА-27; 5 — ФПК



**Рис. 3.** ІЧ-спектр поглинання ФПК. Зміна інтенсивності смуги поглинання подвійних зв'язків до (1) і під час опромінення протягом: 0,5 (2); 1,0 (3); 1,5 (4); 2,0 (5); 3,0 (6); 4,0 (7); 5,0 (8) і 6,0 хв (9)

ла від 23 до 87 % порівняно з даними, наведеними в табл. 4, причому найбільше зростання спостерігали для ФПК № 2. Це є закономірно, оскільки ця композиція має найменше пропускання в ділянці спектра світлодіодної лампи.

ІЧ-спектри складових компонентів ФПК (№ 7, табл. 2) і отриманого полімерного продукту наведено на рис. 2. Кремнійорганічний олігоакрилат (олігосиланаакрилат) (крива 1) характеризується наявністю валентних коливань  $C=O$

акрилатних груп за  $1722\text{ см}^{-1}$ , валентних коливань  $N-H$ -груп за  $3399\text{ см}^{-1}$  і деформаційних за  $1633\text{ см}^{-1}$ , валентні коливання  $C=C$  з максимумом за  $1637\text{ см}^{-1}$  проявляються плечем широкої смуги. В ІЧ-спектрі аміноакрилату з третинною аміногрупою (крива 2) валентні коливання  $N-H$ -груп спостерігали за  $3390\text{ см}^{-1}$ , деформаційні — за  $1569\text{ см}^{-1}$ . Подвійний зв'язок  $C=C$  характеризується смугою валентних коливань за  $1637\text{ см}^{-1}$ . Для олігоетеракрилату

ТГМ-3 (крива 3) характерна наявністю аналогічних смуг коливань функціональних естерних груп і подвійного зв'язку з максимумом  $1637\text{ см}^{-1}$ . Продукт ОУА-27 (крива 4) є складнішою сполукою з більшою кількістю функціональних груп. Для нього характерна наявність уретанових груп, це підтверджує розташування валентних ( $3358\text{ см}^{-1}$ ) і деформаційних ( $1535\text{ см}^{-1}$ ) коливань аміних NH-груп відповідно до уретанових зв'язків, а також естерних  $\text{C}=\text{O}$  з максимумом  $1722\text{ см}^{-1}$  і етерних  $\text{C}-\text{O}$  з максимумом смуги валентних коливань  $1241\text{ см}^{-1}$ , які також характеризують уретанові зв'язки. Про перебіг реакції свідчить зсув смуги валентних коливань естерних зв'язків  $\text{C}=\text{O}$  з  $1722$  до  $1726\text{ см}^{-1}$  у вихідних акрилатних олігомерах. Валентні коливання етерних груп також зазнавали змін, відбувався їх перерозподіл і вони проявлялись у вигляді однієї широкої смуги з максимумом за  $1130\text{ см}^{-1}$ . При полімеризації ФПК (крива 5) витрачаються подвійні зв'язки і зникає смуга коливань за  $1637\text{ см}^{-1}$ , відбувається перерозподіл інтенсивності валентних коливань СН-груп у діапазоні  $2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$  і деформаційних коливань СН-груп у діапазоні  $600\text{—}1600\text{ см}^{-1}$ .

В отриманому кінцевому полімерному продукті відбувається зміна ланцюга СН, що свідчить про утворення просторової полімерної сітки за рахунок кополімеризації олігомерних компонентів.

Кінетичний процес полімеризації під час опромінення матеріалу визначається зміною інтенсивності смуги поглинання подвійних зв'язків, як видно з рис. 3 для досліджуваної ФПК. За даними ІЧ-спектроскопії розраховано кінетичні параметри, що характеризують процес полімеризації ФПК. Аналіз спектрів базувався на розрахунках площ піків валентних коливань характерних смуг (табл. 6). Обчислено площу піків валентних коливань СН-груп у діапазоні  $2766\text{—}3034\text{ см}^{-1}$  і  $\text{C}=\text{C}$ -груп у діапазоні  $1651\text{—}1625\text{ см}^{-1}$ , визначено співвідношення —  $\frac{S_{\text{C}=\text{C}}}{S_{\text{C}-\text{H}}}$ , знайдено відсоток зменшення кількості подвійних зв'язків у процесі опромінення ФПК. Величину перетворення фотополімерного матеріалу визначали у % : 100 — (% зменшення кількості подвійних зв'язків).

Знайдено швидкість перебігу реакції для ФПК. Встановлено, що процес затверднен-

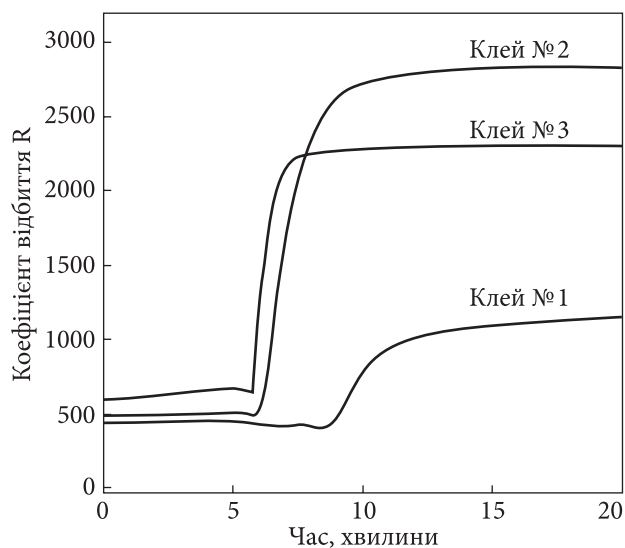


Рис. 4. Кінетичні криві швидкості полімеризації УФ-клеїв (ФПМ № 1—3)

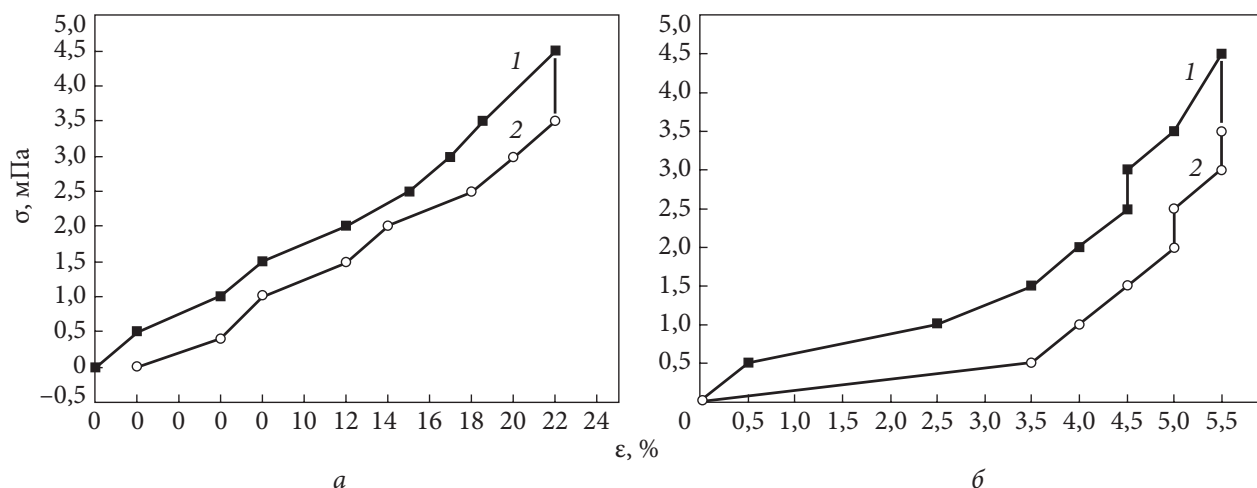
Таблиця 6. Кінетичні показники ФПК

| Тривалість експонування, хв | $S_{\text{C}-\text{H}}$ | $S_{\text{C}=\text{C}}$ | $S_{\text{C}=\text{C}}/S_{\text{C}-\text{H}}$ | % зменшення $\text{C}=\text{C}$ -зв'язків |
|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 0,0                         | 44,667                  | 2,421                   | 0,0542                                        | 100,0                                     |
| 0,5                         | 31,348                  | 1,014                   | 0,0323                                        | 60,0                                      |
| 1,0                         | 33,574                  | 0,903                   | 0,0268                                        | 49,0                                      |
| 1,5                         | 33,074                  | 0,825                   | 0,0249                                        | 46,0                                      |
| 2,0                         | 38,708                  | 0,658                   | 0,0170                                        | 31,0                                      |
| 3,0                         | 38,056                  | 0,446                   | 0,0117                                        | 21,6                                      |
| 4,0                         | 37,928                  | 0,333                   | 0,0088                                        | 16,0                                      |
| 5,0                         | 45,253                  | 0,097                   | 0,0021                                        | 3,9                                       |
| 6,0                         | 28,805                  | 0,039                   | 0,0013                                        | 2,4                                       |

ня ФПК характеризується двома кінетичними процесами, які відбуваються за різної швидкості (% перетворень /  $c = V$ ):  $V_1 = 0,58$ ;  $V_2 = 0,21$ . Початкова стадія полімеризації відбувається значно швидше, що зумовлено активністю радикальної полімеризації, малим індукційним періодом. Далі спостерігали уповільнення процесу при пригніченні активних центрів полімеризації.

На рис. 4 наведено криві кінетики зміни коефіцієнта відбиття при полімеризації ФПМ, призначених для виготовлення фотоклеїв. Дослідження проведено на спектофотометрі ПЛАЗМОН. З рисунка видно, що початкове значення коефіцієнта відбиття відповідало точці на лівому схилі кривої ППР для кожної композиції до полімеризації. Під час процесу полімеризації ППР крива зміщувалася праворуч,





**Рис. 5.** Дослідження деформаційних властивостей полімерних покриттів при навантаженні (1) і розвантаженні (2): ФПК без кремнійорганічного олігомеру (а); ФПК із додаванням 7 мас. % кремнійорганічного олігомеру ЕПАМ (б)

**Таблиця 7. Основні технічні характеристики модифікованих ФПК**

| Основні властивості           | ФПК без модифікатора | ФПК з 5 мас.% модифікатор 1 | ФПК з 10 мас.% МЕМО, модифікатор 2 | ФПК з 7 мас.% ЕПАМ, модифікатор 3 |
|-------------------------------|----------------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Тривалість затверднення, с    | 80                   | 40                          | 20                                 | 10                                |
| Розтікання, мм                | 67                   | 57                          | 73                                 | 70                                |
| Твердість, відн. од.          | 0,13                 | 0,28                        | 0,34                               | 0,37                              |
| Міцність при згинанні, мм     | 3                    | 1                           | 1                                  | 1                                 |
| Адгезія, бали (картон/плівка) | 2/3                  | 1/1                         | 1/1                                | 1/1                               |

тому значення коефіцієнта відбиття зростало. Кожний ФПМ полімеризувався за різної швидкості, тому швидкість пересування точки була різною і, відповідно, зміна коефіцієнта відбиття теж. Це видно з нахилу кінетичних кривих на рис. 4. Найбільшу швидкість полімеризації показав ФПМ № 3 (2100 од/хв), найменшу — ФПМ № 1 (300 од/хв), ФПМ № 2 — (1200 од/хв). Отже швидкість полімеризації ФПМ за вмісту 7 мас.% модифікатора ЕПАМ у складі № 3 у 7 разів більша, ніж у ФПМ № 1 (без модифікатора) і майже в 2 рази більша, ніж у ФПМ № 2 за вмісту 10 мас.% модифікатора МЕМО). Швидкість полімеризації залежить від стану поверхні чи наявності ядер полімеризації. У ФПМ № 2 та № 3 такими ядрами полімеризації слугують кремнійорганічні структурні утворення МЕМО й ЕПАМ, а для ФПМ № 1 — поверхня розділу золото-клей. Площа поверхні ядер полімеризації впливає на швидкість полімеризації, що підтверджують криві на рис. 4. Епоксидно-аміносілоксановий олігомер ЕПАМ має розгалуженішу структуру, більш дисперсний, тому й швидкість полімеризації вища.

Поверхневий плазмонний резонанс дає змогу визначати й контролювати швидкість фотополімеризації композиційних матеріалів для формування покриттів і рельєфних зображень, зокрема в технології 3D-друку.

У табл. 7 наведено результати дослідження фізико-механічних властивостей розроблених ФПК із різними модифікаторами за їх оптимального вмісту, визначеного попередніми дослідженнями [7, 8].

Аналіз даних таблиці показав істотні відмінності властивостей ФПК без модифікатора та модифікованих ФПК з різними кремнійорганічними олігомерами. Значне поліпшення показників відбувається при використанні модифікатора 2 (МЕМО), а найкращі результати — з модифікатором 3 (ЕПАМ). Значно скорочується час затверднення (у 8 разів) порівняно з вихідною ФПК, зростає показник твердості покриттів, еластичність та адгезійна міцність до поверхні нанесення.

На рис. 5 наведені результати вивчення деформаційних змін фотополімерного матеріалу при його навантаженні та розвантаженні. Ви-

дно (рис. 5 а), що криві стискання та відновлення не збігаються, зразки повністю не відновлюються і мають залишкову деформацію. На форму кривої  $\sigma$ - $\epsilon$  впливають релаксаційні процеси, які проявляються наявністю залишкової деформації після зняття навантаження (петля гістерезису). З погляду термодинаміки робота (А), витрачена на деформування, повністю повертається при пружній деформації та частково перетворюється в тепло (Q) при високоеластичній. Ця робота пропорційна площі під петлею гістерезису і визначається як механічні втрати. Втрати енергії відбуваються в процесі перетворення її в теплоту, тому  $A_{\text{мп}} = Q$ . Величина механічних втрат залежить від умов деформування. За високої швидкості й малої тривалості деформування структура фотополімерного матеріалу змінюється мінімально, за час відновлення може відбутися повна релаксація і механічні втрати будуть незначними. В табл. 8 наведено розраховані значення деформаційних характеристик фотополімерних зразків вихідних і з додаванням 7 мас.% модифікатора ЕПАМ. При дослідженні фотополімерних шарів максимальна деформація при навантаженні 4,3 МПа становила 21 %, що відповідає зразку без модифікатора (рис. 5 а), а після повного розвантаження залишкова деформація становила 1,5 % для цього зразка. Зразок із додаванням 7 мас.% кремнійорганічного олігомеру ЕПАМ деформується мало, максимальна деформація становила 5 %, він повністю релаксує після зняття навантаження, що свідчить про еластичність і пластичність матеріалу. У цьому разі механічні втрати є найменші. Модифікований матеріал характеризується сприятливим розподілом пружно-еластичних і пластичних деформацій, що забезпечує поліпшення експлуатаційних характеристик фотополімерного матеріалу при застосуванні для створення й оздоблення рельєфних зображень різного призначення. Отримані результати пов'язані з особливостями будови модифікованого олігоуретанакрилату, його взаємодією з кремнійорганічним олігомером, щільністю сформованої сітки в процесі кополімеризації, можливістю її перебудови при деформуванні. Високоеластичність має кінетичний характер і зумовлена рухливістю нанокомпозитного матеріалу.

Введення модифікаторів — кремнійорганічних олігомерів — до складу ФПК спричиняє

Таблиця 8. Розраховані значення деформаційних характеристик фотополімерного матеріалу при змінному навантаженні (0,0—4,3 МПа)

| Фотополімерний матеріал   | Модуль стискання ( $E_c$ ), МПа | Модуль пружності ( $E_{np}$ ), МПа | Коефіцієнт механічних втрат (X) |
|---------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| Без модифікатора          | 15,28                           | 6,20                               | 0,64                            |
| Модифікатор ЕПАМ 7 мас. % | 18,21                           | 20,52                              | 0,28                            |

структурні перетворення матеріалу з формуванням наночастинок, що зумовлює значні зміни властивостей. Можна констатувати зростання швидкості полімеризації шару, особливо для ФПК з більш активним олігомерним модифікатором ЕПАМ, значно поліпшуються фізико-механічні властивості фотополімерного матеріалу й покриттів (твердість шару, стійкість до згинання, адгезійна міцність), матеріал характеризується також сприятливим розподілом пружно-еластичних і пластичних деформацій, що забезпечує поліпшення експлуатаційних характеристик фотополімерного матеріалу. Таке значне підвищення світлочутливості матеріалів, твердості та адгезії зумовлено хімічною природою модифікатора за значного вмісту функціональних груп (силанольні Si-OH, гліцидильні, гідроксильні, третинні аміногрупи), які взаємодіють як з компонентами композиції, так і з поверхнею субстрату.

## Висновки

Проведені дослідження показали можливість регулювання оптичних, фотохімічних, а також й експлуатаційних характеристик створених нанокомпозиційних матеріалів відповідно до їх призначення у поліграфічних технологіях стереолітографії при друкуванні об'ємних зображень.

Встановлено значний вплив полімеризаційної складової, природи й концентрації фотоініціаторів, різних добавок і кремнійорганічних модифікаторів на технологічний процес формування покриттів і зображень.

Метод поверхневого плазмонного резонансу дає змогу визначати й контролювати швидкість фотополімеризації композиційних матеріалів для формування покриттів і рельєфних зображень, зокрема в технології 3D-друку.

Аналіз розроблених модифікаторів — оліго-силанакрилату на основі ГМА і АГМ-9, метакрил-функціонального силану МЕМО й синтезованого продукту епоксидносілоксанового олігомеру ЕПАМ показав їх перспективність для модифікації ФПК і спрямованого регулювання властивостей відповідно до технологічного призначення.

Розроблені ФПК з введенням до їх складу кремнійорганічних модифікаторів (МЕМО або ЕПАМ) характеризуються необхідним комплексом властивостей з можливістю їх регулювання відповідно до технологічного процесу застосування.

Використання 7 мас.% модифікатора ЕПАМ забезпечує найкраще поєднання фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей фото-полімерного матеріалу, значно поліпшує експлуатаційні характеристики.

Проведено випробування нанокомпозиційних матеріалів на поліграфічних підприємствах при виготовленні й оздобленні продукції із заміною імпортних матеріалів для виготовлення упаковки, фотоадгезивів, фотополімерних штампів, рельєфно-крапкових зображень шрифту Брайля для незрячих, об'ємних моделей 3D-друку та інших фотоактивних матеріалів.

## REFERENCES

1. Patent 4575330 USA. Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography. C. Hull, W. Lewis, 1986.
2. Patent 4999143 USA. Methods and Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography. C. Hull, W. Lewis, 1991.
3. Bagheri A., Jin J. Photopolymerization in 3D Printing. ACS Appl. Polym. Mater. 2019, 1, 4, 593—611. <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00165>
4. Palaganas N.B., Mangadlao J.D., De Leon A.C.C., Palaganas J.O., Pangilinan K.D., Lee Y.J., Advincula R.C. 3D Printing of Photocurable Cellulose Nanocrystal Composite for Fabrication of Complex Architectures via Stereolithography. ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 34314—34324. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b09223>
5. Maslyuk A.F., Khranovskij V.A. Fotokhimiya polimerizacii nosposobnykh oligomerov. Kyiv: Naukova dumka, 1989: 192.
6. Masliuk A.F. Shybanov V.V., Kolendo O.Iu., Shakhnin D.B. Fotosensibilizovana polimeryzatsiia. Lviv: UAD, 2009: 396.
7. Sysiuk V.H., Hranachak V.M., Davyskyba P.M., Zel L.I., Uhro N.H., Maik V.Z., Aheeva V.V. Modified nanocomposite materials for UV — technologies for products finishing printing by lamination. Polimernyi Zhurnal, 2020. **42**, 1: 27—35. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.01.027>
8. Sysiuk V.H., Hranachak V.M., Davyskyba P.M., Zel L.I., Uhro N.H. Development and investigation of photopolymerization nanocomposites with controlled properties for technological processes of polygraphy. Polimernyi Zhurnal, 2018, **40**, 3: 160—165. <https://doi.org/10.15407/polymerj.40.03.160>
9. Stroyuk A.L., Granchak V.M., Korzhak A.V., Kuchmii S.Ya. Photoinitiation of butylmethacrylate polymerization by colloidal semiconductor nanoparticles. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2004, 162: 339—351. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00371-X](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00371-X).
10. Kaczmarek H., Galka P. Effect of Irgacure 651 Initiator on Poly(Methyl Methacrylate) Photostability Studied by UV-Vis Spectroscopy. The Open Process Chemistry Journal, 2008, 1, 8—11. <http://dx.doi.org/10.2174/1875180601001010008>
11. Dorozinsky G.V., Maslov V.P., Ushenin Yu.V. Sensory devices based on surface plasmon resonance. Kyiv: Politekhnik, 2016: 264. [in Ukrainian].
12. Dorozinska H., Dorozinsky G., Maslov V. The use surface plasmon resonance to determine the optical parameters of UV-adhesive and control polymerization process. Material Sci & Eng, 2019, 3(2), 55—58.

Received 11.03.2025

*Valentyna Sysyuk*

ORCID: 0000-0003-4371-337X

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

48, Kharkivske Highway, Kyiv

e-mail: sisyk.valentina@gmail.com

*Vasyl Granchak*

ORCID: 0000-003-3662-3093

L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of the NAS of Ukraine

31, Nauki Ave., Kyiv

*Volodymyr Gryshchenko*

ORCID: 0000-0002-4951-936X

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

48, Kharkivske Highway, Kyiv

e-mail: sisyk.valentina@gmail.com

*Stepan Kuchmiy*

ORCID: 0000-0002-5576-5858

L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of the NAS of Ukraine

31, Nauki Ave., Kyiv

*Liubov Zel*

ORCID: 0000-0002-0663-8262

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

48, Kharkivske Highway, Kyiv

e-mail: sisyk.valentina@gmail.com

RESEARCH AND DEVELOPMENT  
OF NANOSTRUCTURED PHOTOPOLYMERIZATION  
COMPOSITIONS FOR USE IN TECHNOLOGICAL PROCESSES  
OF INFORMATION RECORDING AND PROCESSING

Research and development of photopolymerizable composite materials (PPC) with improved photochemical and physico-mechanical properties has been carried out. These properties allow the materials to be used in forming coatings and stereolithographic images, including in 3D printing technology. The effect of the type and amount of components in the polymerization composition on the photopolymerization processes of urethane methacrylates and acrylate oligomers, with the addition of organosilicon modifiers and tertiary amine methacrylates, when irradiated with LED lamps of different wavelengths, in the presence of photoinitiators, was studied. The effect of the type and number of photoinitiators on the optical and polymerization properties of materials and coatings was examined using a PLASMON-71 spectrometer. The analysis of the developed modifiers, which are oligomeric silane acrylates based on 3-glycidyl methacrylate (GMA) and 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), — as well as 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane (MEMO) and the synthesized epoxyaminosiloxane oligomer product (EPAM), which is based on (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane and APTES, showed potential for modifying PPC and for the targeted regulation of properties in accordance with technological purpose. Using the optimal amount of organosilicon modifiers ensures the photopolymer material has the best combination of physical, chemical, and physical-mechanical properties, significantly improving its performance characteristics depending on its intended use. The developed nanocomposite photopolymerization materials are used in manufacturing and decorating packaging, photoadhesives, optical adhesives, stamps, embossed Braille images for the blind, and stereolithographic recording of 3D information for printing volumetric images and other photoactive materials. Production tests have yielded positive results.

**Keywords:** photopolymerization, photoinitiator, oligomeric modifiers, photoactivity, nanocomposites, organosilicon oligomers, polymer matrix, kinetics, spectrophotometry, stereolithography.