



УДК 541.183,541.4,678.02,678.7

Г. О. Огар, Н. М. Букартик, О. М. Шевчук, В. С. Токарев

**Модифікація поверхні дисперсних наповнювачів
макрофотоініціатором з фрагментами бензоїну для
застосування в фотополімерних композиціях**

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)

Досліджено особливості адсорбції макрофотоініціатора з бензоїновими фрагментами (МФІ) на поверхні дисперсних TiO_2 й ZnO . Встановлено, що в першому випадку відбувається фізична адсорбція, в другому – процес є більш складним та супроводжується хемосорбцією і структуруванням макромолекул на поверхні ZnO . Залежно від часу адсорбції можуть формуватись адсорбційні шари: рівноважні (що утримуються на поверхні) або нерівноважні (що характеризуються більшою величиною адсорбції). Отримані поверхнево модифіковані частинки використані як наповнювачі-фотоініціатори в фотополімерних композиціях. Показано більш швидке тверднення і значно вища твердість плівок фотокомпозицій з дисперсним ZnO , модифікованим МФІ, ніж з немодифікованим ZnO .

Фотополімерні композиції (ФПК) мають низку переваг перед іншими рідкими полімерними композиціями, що тверднуть при нагріванні (зокрема, на основі ненасичених олігоестерів і пероксидних або азоініціаторів) або є двокомпонентними “холодного” тверднення (наприклад, епоксидні, поліуретанові). Це готові для застосування композиції з тривалим часом зберігання, що швидко тверднуть за нормальних умов при опроміненні, а використання при цьому відповідних масок дозволяє формувати покриття з бажаним рельєфом. Тому ФПК знаходять широке застосування в різних галузях: поліграфії, мікроелектроніці, медицині (зокрема, стоматології) та ін. Основними складниками ФПК є полімеризаційноздатні олігомери, мономери і фотоініціатори, часто до них належать мінеральні наповнювачі, що забезпечують необхідну міцність і абразивну стійкість кінцевого матеріалу або надають йому специфічних властивостей.

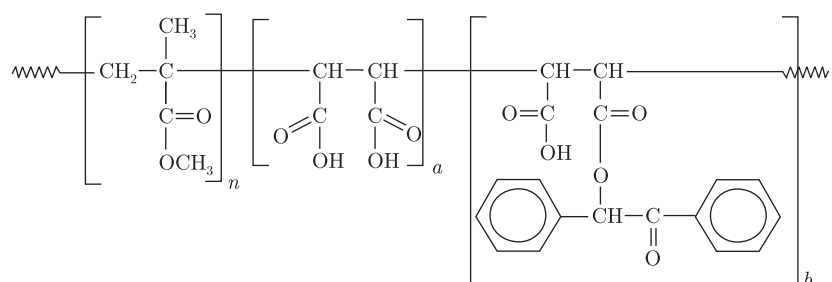
Введення у полімерні композиції мінеральних наповнювачів викликає проблеми їх сумісності з органічними зв'язуючими, для її покращення проводять модифікацію поверхні

© Г. О. Огар, Н. М. Букартик, О. М. Шевчук, В. С. Токарев, 2013

наповнювачів (її органофілізацію). Перспективним типом поверхневої модифікації, з точки зору покращення фізико-механічних властивостей композитів, виявилась іммобілізація на поверхні наповнювачів пероксидних ініціаторів полімеризації [1], особливо макроініціаторів [2, 3], але такі композиції вимагають використання високих температур.

У даному повідомленні виконано дослідження іммобілізації макрофотоініціатора (МФІ) на поверхні мінеральних наповнювачів з метою їх застосування в фотополімерних композиціях. Для поверхневої модифікації використовували МФІ, що є олігомером з фрагментами бензоїну. Як мінеральні наповнювачі досліджували оксиди цинку і титану, що є одними з найбільш поширених наповнювачів та широко застосовуються в косметичці, фарбах та інших композиційних матеріалах [4].

Експериментальна частина. *Вихідні матеріали.* Для модифікації поверхні наповнювачів використовували МФІ — полі(метилметакрилат-*ко*-малеїновий ангідрид-*ко*-моно-малеїнат бензоїну) з масовим вмістом фрагментів Бз 15,0% і $[\eta] = 0,096 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$ (ацетон), синтезований, згідно з [5]. Хімічну будову МФІ представлено схемою



Розчинник етилацетат (ЕА) перед застосуванням попередньо висушували та зберігали над прожареним MgSO_4 .

Як наповнювачі використовували ZnO марки БЦ-1 з $S_{\text{пит}} = 3,4 \text{ м}^2/\text{г}$ та TiO_2 марки R-706 (Sherwin Williams Co.) з $S_{\text{пит}} = 5,4 \text{ м}^2/\text{г}$.

Адсорбцію МФІ на поверхні наповнювачів здійснювали в розчинах ЕА, який є одним з найкращих для нього розчинників. Варіювали концентрацію адсорбату в розчині та час адсорбції при сталому співвідношенні адсорбенту до розчину як 1 : 5 мас. ч. Кількість адсорбованого МФІ на поверхні наповнювачів визначали термогравіметричним методом.

Структуруючу активність вивчали за вмістом гель-фракції та твердістю фотополімерних плівок. Для цього фотополімерні композиції наносили на скляні пластини та піддавали дії УФ-опромінювання ртутно-кварцової лампи ДРТ-400 на відстані 10 см від опромінюваної поверхні при температурі $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Для запобігання інгібуючій дії кисню повітря фотополімеризацію проводили під кварцовим склом завтовшки 0,30 мм. Ступінь тверднення композиції визначали за вмістом гель-золь фракцій в екстракторі Сокслета. Екстрагування здійснювали впродовж 12 год в ацетоні з подальшим висушуванням до сталої маси. Твердість утворених плівок визначали на маятниковому приладі М-3.

Обговорення результатів. У даному дослідженні іммобілізація МФІ з розведених розчинів у органічному розчиннику досягалась в результаті його фізичної або хімічної адсорбції на поверхні мінеральних наповнювачів. Загальні закономірності адсорбції МФІ на поверхні частинок ZnO і TiO_2 від часу та концентрації адсорбату ілюструє рис. 1.

Процес для обох адсорбентів хоча і має деяку подібність, однак має і значні відмінності, що, очевидно, пов'язано з їх різною природою і реакційною здатністю. Спільним є те, що в обох випадках на кінетичних кривих (план $X-Z$) адсорбції МФІ на досліджуваних на-

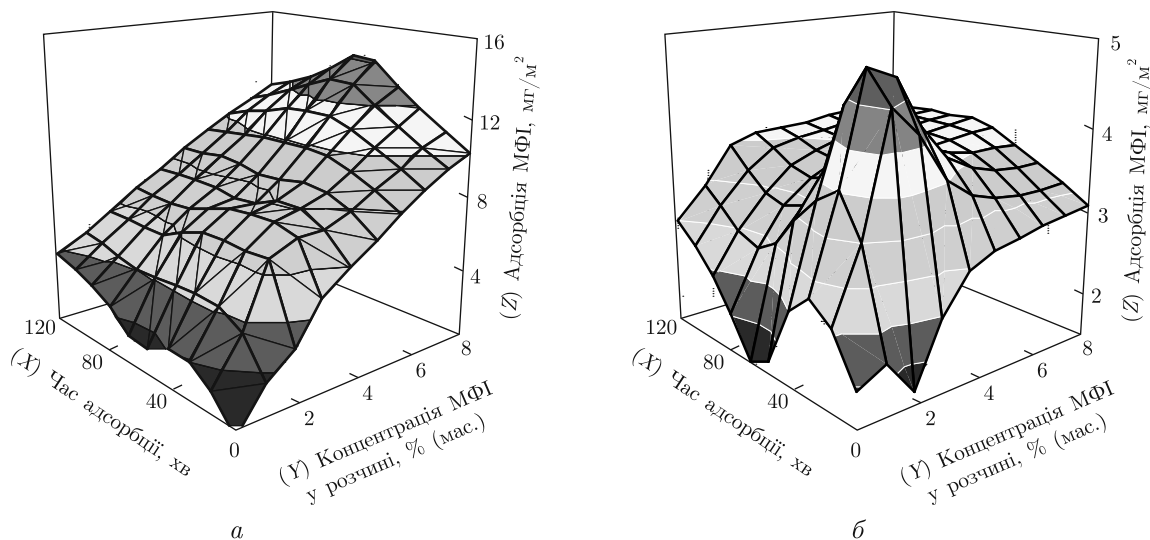


Рис. 1. Залежність адсорбції МФІ на поверхні дисперсного ZnO (а) й TiO₂ (б) від часу адсорбції та концентрації адсорбату

повнювачах спостерігається кілька стадій: стрімкого росту (I), більш або менш вираженого максимуму (II), виходу на плато (III).

Майже вертикальні початкові ділянки (стадія I) на кінетичних кривих свідчать про високу спорідненість функціональних груп макромолекул МФІ до поверхневих груп цих адсорбентів та зумовлені високими значеннями констант адсорбції або явищем так званої псевдонезворотної адсорбції полімерів [6, 7], коли швидкість їх адсорбції на кілька порядків перевищує швидкість їх десорбції. До того ж поверхня адсорбенту на початковій стадії є вільною, тобто містить найбільшу концентрацію активних адсорбційних центрів, у зв'язку з чим вважається, що кожна макромолекула адсорбату, яка досягла межі поділу фаз, відразу адсорбується на ній; за цих умов швидкість адсорбції на даному етапі визначається швидкістю транспорту макромолекул до міжфазової поверхні [8, 9]. Стадія швидкої адсорбції завершується через 5–10 хв, коли кількість адсорбованого полімеру досягає 70...80% від максимально досяжної за цих умов величини. Далі процес уповільнюється внаслідок зменшення доступності вільних адсорбційних центрів для макромолекул, які дістались межі поділу фаз пізніше, оскільки адсорбовані макромолекули створюють стеричні перешкоди для такої взаємодії, і подальша адсорбція можлива лише за умов реорганізації вже сформованого адсорбційного шару, що є доволі повільним процесом.

Етап “пересичення” адсорбційного шару (II) відображається на кінетичних кривих як наявність більш (TiO₂) або менш (ZnO) помітних максимумів. Незважаючи на велику кількість публікацій з адсорбції полімерів, це явище не надто часто згадується в науковій літературі, є лише кілька публікацій, де воно описане* [10, 11]. Ряд чинників можуть спричинити його, серед них розглядають переважно реорганізацію адсорбційного шару внаслідок зміни конформації адсорбованих макромолекул. Цей феномен пояснюється тим, що конформація адсорбованих макромолекул може істотно відрізнитися від такої у розчині.

Дійсно, конформація макромолекул у розведеному розчині визначається взаємодіями між їх частинами та їхньою взаємодією з молекулами розчинника, а в адсорбованих макро-

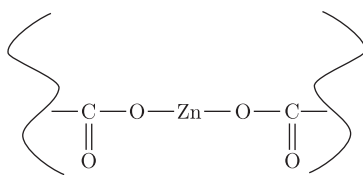
*В англійськомовній літературі для нього використовують термін “overshoot” — перебільшення.

молекул частина з них замінюється на взаємодію з адсорбційними центрами. Тому наскільки сильно відрізняються ці взаємодії і наскільки швидко відбувається зміна конформації при переході макромолекули з розчину на поверхню, залежатиме і характер кінетичної кривої, зокрема наявність і величина максимуму “пересичення” адсорбційного шару. В нашому випадку це явище більш яскраво виражене на кінетичних кривих адсорбції МФІ на поверхні частинок TiO_2 , що може свідчити про формування переважно фізичних зв’язків (TiO_2) та/або нестабільних хімічних (ZnO), за яких можливі істотні перебудови в структурі адсорбованого шару під час процесу адсорбції.

Зрештою при більш тривалому часі адсорбції (≥ 60 хв) система переходить у стадію **III** повільного наближення до стану адсорбційної рівноваги, яка, згідно уявлень Пефферкорна [12], є динамічною рівновагою, коли кількість макромолекул, що десорбується, дорівнює тій, що адсорбується. На цій стадії макромолекули адсорбату остаточно “впаковуються” на поверхні, процес характеризується незначними змінами у величині адсорбції, хоча спостерігається чітка тенденція до постійного стійкого збільшення кількості МФІ на поверхні адсорбенту протягом усього досліджуваного діапазону часу.

Більш істотні відмінності в адсорбції МФІ на вказаних адсорбентах виявляються при аналізі ізотерм адсорбції (план $Y-Z$). Криві ізотерм можна умовно поділити на дві ділянки: перша — характеризується стрімким зростанням величини адсорбції до 3 мг/м^2 із збільшенням концентрації МФІ у розчині в діапазоні $0 \dots 0,5\%$; друга — після точки перегину різко зменшується нахил кривих. Причому у випадку TiO_2 подальше збільшення концентрації розчину МФІ до 8% не істотно збільшує величину адсорбції (до 4 мг/м^2), тоді як у випадку ZnO у цьому ж діапазоні спостерігається пропорційне і вагоме зростання величини адсорбції майже в 5 разів — до $14,9 \text{ мг/м}^2$ у 8% розчині.

Очевидно, що в першому випадку внаслідок низької реакційної здатності поверхневих груп TiO_2 процес може характеризуватись як фізична адсорбція; в іншому — процес адсорбції МФІ на дисперсному ZnO може ускладнюватись внаслідок кислотно-основної взаємодії їх функціональних груп. Як видно з будови МФІ (див. схему), його макромолекули містять карбоксильні групи і при адсорбції такого олігомеру на поверхні металоксидного наповнювача можливий перебіг реакцій іонного обміну*. За цих умов на поверхні частинок ZnO буде формуватись структурований шар макромолекул МФІ, що містить інтра- та інтермолекулярні місткові зв’язки:



Утворення таких інтермолекулярних зв’язків можливе також між макромолекулами МФІ, вже адсорбованими на поверхні ZnO і ще незв’язаними з тими, що дифундували з розчину і досягли поверхні. Це приведе до зв’язування останніх, формування полімолекулярних адсорбційних шарів і відповідного росту величини адсорбції, що й спостерігається на ізотермах адсорбції МФІ на поверхні частинок ZnO (план $Y-Z$ на рис. 1, *a*). Отже, на

*Подібне явище спостерігалось при адсорбції на поверхні ZnO кополімерів малеїнового ангідриду [11]. Для них було встановлено наявність іонів Zn , зв’язаних з макромолекулами адсорбату, навіть з тими, що знаходились у розчині в рівноважному стані з адсорбованими, та поступове зростання вмісту зв’язаного Zn впродовж цього процесу.

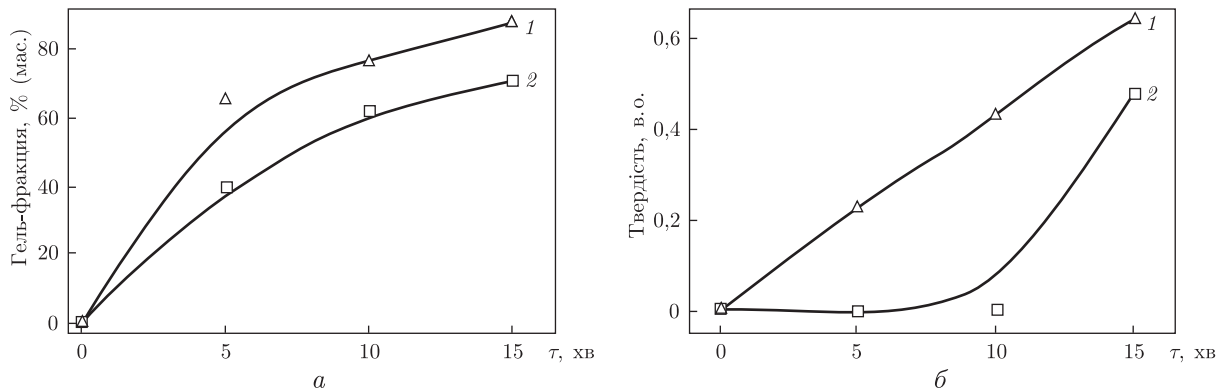


Рис. 2. Залежність вмісту гель-фракції (а) та твердість плівок (б) у фотополімерних композиціях від часу фотополімеризації:

криві: 1 — МФІ на ZnO; 2 — немодифікований ZnO

відміну від TiO_2 , де маємо фізичну адсорбцію, на ZnO відбувається хемсорбція і структурування макромолекул МФІ. Збіг точок перегину на ізотермах адсорбції МФІ на обох адсорбентах (3 мг/м^2 у $0,5\%$ розчині) свідчить на користь того, що саме в цих умовах формується мономолекулярний адсорбційний шар, який в подальшому на поверхні частинок TiO_2 лише дещо ущільнюється, а у випадку ZnO може взаємодіяти з іншими макромолекулами адсорбату з утворенням місткових зв'язків і формуванням полімолекулярних адсорбційних шарів.

Резюмуючи наведені на рис. 1 залежності, можна стверджувати, що рівноважний адсорбційний шар МФІ формується при часі адсорбції ≥ 60 хв, у часовому інтервалі 10...20 хв утворюється нерівноважний шар, що менш міцно утримується на поверхні, але кількість адсорбованого при цьому МФІ є найбільшою.

Дисперсні частинки оксидів цинку і титану з іммобілізованим МФІ є цікавими об'єктами для застосування як наповнювачі-фотоініціатори для створення фотополімерних композитних матеріалів. Очікувалось покращення фізико-механічних властивостей таких композитів при локалізації центрів ініціювання на поверхні цих наповнювачів. Рис. 2 демонструє залежності вмісту гель-фракції та твердості плівок фотополімерних композицій від часу опромінення при використанні як фотоініціаторів частинок оксиду цинку з адсорбованим шаром МФІ (20% за масою в складі композиції) у порівнянні з композицією з немодифікованим наповнювачем. З рисунків видно, що частинки оксиду цинку з адсорбованим шаром МФІ є досить ефективними фотоініціюючими агентами. Найважливішим результатом є те, що застосування модифікованого МФІ наповнювача дає змогу істотно підвищити поверхневу твердість плівок затверднених композицій вже у перші хвилини після початку процесу фотоініціювання у порівнянні з композицією з немодифікованим наповнювачем. При цьому вміст гель-фракції при наявності частинок ZnO з адсорбованими шарами МФІ зростає приблизно на 20% порівняно з контрольною композицією.

Таким чином, вперше було показано, що МФІ з фрагментами бензоїну є перспективними модифікаторами поверхні мінеральних наповнювачів для створення фотополімерних композитних матеріалів.

1. Попов В. А., Гузеев В. В., Зверева Ю. А. Полимеризационная модификация наполнителей // Докл. АН СССР. – 1984. – 275, № 5. – С. 1109–1112.

2. Tokarev V., Voronov S., Seredyuk V. et al. Modification of interface by polymeric peroxides – a new approach to the creation of composites // Adsorption Sci. Technol. – 1996. – **14**, No 4. – P. 239–249.
3. Шевчук О. М., Букартик Н. М., Монцібович Р. О. та ін. Формування компатибілізуючих шарів на поверхні дисперсного оксиду цинку шляхом прищепленої полімеризації вінілових мономерів // Вопр. химии и хим. технологии. – 2004. – № 1. – С. 154–158.
4. *Наполнители для полимерных композиционных материалов* / Под ред. Г. С. Каца и Д. В. Милевски. – Москва: Химия, 1981. – 736 с.
5. Огар Г., Долинська Л., Токарев В. Синтез макрофотоініціаторів на основі метилметакрилат-ко-малеїновий ангідрид з прищепленими фрагментами бензоїну // Вісн. НУ “Львівська політехніка”. – 2011. – № 700. – С. 353–357.
6. *Лунатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров.* – Киев: Наук. думка, 1972. – 196 с.
7. Fleeer G., Lyklema J. Polymer adsorption // Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface / Ed. by G. D. Parfitt, C. H. Rochester. – London: Acad. press, 1983. – P. 153–219.
8. Van Eijk M. C. P., Cohen Stuart M. A. Polymer Adsorption Kinetics: Effects of supply rate // Langmuir. – 1997. – **13**, No 20. – P. 5447–5450.
9. Santore M. M. Diffusion-Controlled Phenomena in Adsorbed Polymer Dynamics // Colloid-Polymer Interactions: From Fundamentals to Practice / Ed. R. S. Farinato, P. L. J. Dubin. – New York: Wiley, 1999. – P. 127–145.
10. Shirahama H., Lyklema J., Norde W. J. Comparative protein adsorption in model systems // Colloid Interface Sci. – 1990. – **139**. – P. 177–187.
11. Токарев В. С., Середюк В. А., Воронов С. А., Беднарська О. Р. Особливості модифікації пігментів оксиду цинку та оксиду титану співполімерами малеїнового ангідриду // Укр. хім. журн. – 1997. – **63**, № 1./2. – С. 127–132.
12. Pefferkorn E., Carroy A., Varoqui R. Dynamic behavior of flexible polymers at a solid/liquid interface // J. Polym. Sci. B. (Phys.). – 1985. – **23**, No 10. – P. 1997–2008.

НУ “Львівська політехніка”

Надійшло до редакції 25.10. 2012

Г. А. Огар, Н. Н. Букартик, О. М. Шевчук, В. С. Токарев

Модификация поверхности дисперсных наполнителей макрофотоинициатором с фрагментами бензоина для применения в фотополимерных композициях

Исследованы особенности адсорбции макрофотоинициатора с бензоиновыми фрагментами (МФИ) на поверхности дисперсных TiO_2 и ZnO . Установлено, что в первом случае происходит физическая адсорбция, во втором – процесс является более сложным, сопровождается хемосорбцией и структурированием макромолекул на поверхности последнего. В зависимости от времени адсорбции могут формироваться равновесные (прочны удерживающиеся на поверхности) или неравновесные (характеризующиеся большей величиной адсорбции) адсорбционные слои. Полученные поверхностно модифицированные частицы использовались как наполнители-фотоинициаторы в фотополимерных композициях. Показано более быстрое отвердевание и значительно более высокая твердость пленок фотокомпозиций с дисперсным ZnO , модифицированным МФИ, чем с немодифицированным ZnO .

H. O. Ohar, N. M. Bukartyk, O. M. Shevchuk, V. S. Tokarev

Surface modification of dispersed fillers by a macrophotoinitiator with benzoin moieties for the use in photopolymer compositions

Features of adsorption of a macrophotoinitiator with benzoin moieties (MPhI) on a surface of dispersed TiO₂ and ZnO are investigated. It is found that, in the first case, the physical adsorption took a place. In the second case, the process is more complicated and is accompanied by the chemisorption and the crosslinking of MPhI macromolecules at the ZnO surface. Depending on the adsorption time, either equilibrium or nonequilibrium adsorbed layers are formed at the filler surface; the former are well bonded with the surface, while the latter are characterized by higher adsorption values. The surface-modified mineral particles obtained are used as a filler-photoinitiator in photopolymeric compositions. It is found that the faster crosslinking and the significantly higher hardness of photocomposition films are reached in the presence of dispersed ZnO modified by MPhI as compared to those with unmodified ZnO.