

00

Эпоксикакрилатные/SiO₂ композиты с возможностью контроля оптических и реологических свойств

© И.С. Чекулаев, Р.Н. Кучеров, С.В. Дежуров, А.В. Антошкевич, Д.Н. Чаусов

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия

e-mail: Chekulaev.I.S@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.11.2025 г.

В окончательной редакции 13.01.2026 г.

Принята к публикации 03.06.2026 г.

Выполнен синтез и проведено исследование оптически прозрачных эпоксикакрилатных композитов, свойства которых можно целенаправленно регулировать. Показано, что сформированные функциональные покрытия на основе эпоксикакрилатных композитов характеризуются высокой прозрачностью в оптическом диапазоне (более 96%), термической стабильностью при нагреве до 423 К и отсутствием внутренних дефектов. Установлено, что введение наночастиц SiO₂ в различных концентрациях обеспечивает целенаправленное регулирование реологических и оптических параметров композитов на стадии синтеза, позволяя изменять вязкость в диапазоне от 10³ до 2 · 10⁴ мПа·с и снижать показатель преломления на 0.02. Реализация двухстадийного процесса отверждения (УФ- и термического) позволяет точно экспонировать полученные покрытия с разрешением порядка 1 мкм, что определяет перспективность их использования в качестве функциональных покрытий для оптоэлектронных устройств, ориентирующих слоев жидкокристаллических материалов, а также матриц для нанокристаллических систем.

Ключевые слова: эпоксикакрилатные композиты, наночастицы диоксида кремния, прозрачные УФ-отверждаемые покрытия.

DOI: 10.61011/OS.2026.08.63709.14-26

Введение

Оптически прозрачные покрытия применяются в различных оптоэлектронных приложениях, таких как жидкокристаллические и OLED-дисплеи, инкапсулирующие слои в СВЧ-технике и фотовольтаических элементах [1–7], в качестве основы фотоконверсионных покрытий с нанокристаллическими элементами халькогенидов кадмия и перовскитов [8,9], в фотолитографических процессах, а также для защиты оптических компонентов от внешних механических и атмосферных воздействий [9]. Однако остается ряд ключевых нерешенных проблем, включая высокие температуры отверждения, недостаточную механическую прочность, а также отсутствие возможности целенаправленного регулирования физических параметров, необходимых для контролируемого и равномерного нанесения покрытий [10,11].

В настоящей работе предлагается синтез отечественного оптически прозрачного материала для оптоэлектронных применений на основе эпоксикакрилатных (ЕАК) составов, обладающих рядом преимуществ по сравнению с промышленными мономерами за счет наличия в их структуре оксидных и акриловых функциональных групп [12,13]. К числу таких преимуществ относятся высокая прозрачность в видимом спектральном диапазоне, возможность реализации двухстадийного отверждения (УФ и термического), высокая химическая стойкость, а также управ-

ляемая степень полимеризации. Рассматриваемые материалы перспективны для использования в качестве клеевых систем для оптических компонентов [14], печатных чернил для микро- и наноразмерных дисплеев [15], а также инкапсулирующих материалов для СВЧ-приборов [16].

Наличие акриловых групп обеспечивает возможность введения в разрабатываемые ЕАК-композиты функциональных наноматериалов. В частности, добавление модифицированных наночастиц диоксида кремния (SiO₂), характеризующихся высокой химической стабильностью и оптической прозрачностью [16–18], позволяет регулировать физические свойства ЕАК-композитов в зависимости от концентрации SiO₂ и целенаправленно настраивать их под конкретные прикладные задачи уже на этапе синтеза [12,17–19]. При этом наночастицы кремнезема с характерным размером менее 50 нм не приводят к заметному рассеянию света и, следовательно, не ухудшают оптические характеристики получаемых композитов.

В рамках настоящего исследования была поставлена задача синтеза оптически прозрачного ЕАК-материала с двухстадийным механизмом отверждения и возможностью контроля ключевых физических параметров, таких как вязкость и показатель преломления, на стадии синтеза с целью создания функциональных покрытий для отечественных оптоэлектронных устройств.

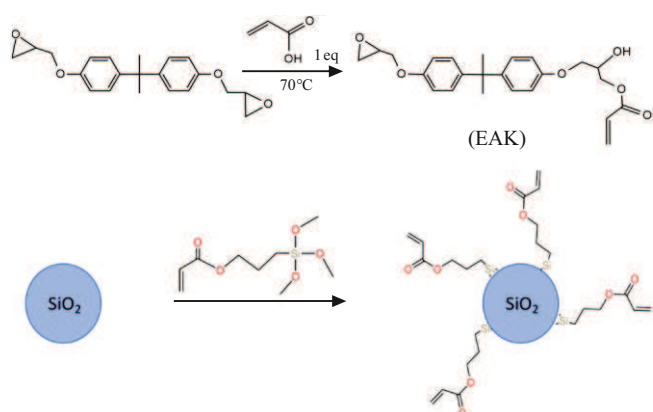


Рис. 1. (а) Схема синтеза ЕАК, (б) модификация наночастиц SiO₂.

Материалы и методы

1. Химические реактивы

Оптическая эпоксидная смола на основе бисфенола А (ПЭО-113К), использованная в настоящем исследовании, была приобретена в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте. Полиакриловая кислота (РАА, Mw ≈ 2000, Sigma), триметилбензоилдифенилфосфиноксид (ТРО, 97%, Rahn) и тетраэтоксисилан (ТЕОС, 99.5%, Ecos-1) применялись в исходном состоянии без дополнительной очистки. Остальные химические реактивы использовались в виде, поставляемом производителем, без проведения предварительных процедур очистки.

2. Синтез эпокси-акрилата (ЕАК)

В реакционную колбу добавляли акриловую кислоту в трехкратном молярном избытке по отношению к ПЭО-113К. Реакцию проводили при температуре 343 К в условиях непрерывного перемешивания. Процесс реакции принудительно останавливали при снижении содержания непрореагировавших компонентов до уровня менее 10% от общей массы реакционной смеси. Образовавшийся избыток акриловой кислоты удаляли с применением ротационного испарителя. Схема синтеза приведена на рис. 1, а.

3. Синтез наночастиц SiO₂

Синтез и модификация наночастиц осуществлялись согласно методике работы [20]. Схема модификации наночастиц приведена на рис. 1, б.

4. Подготовка ЕАК и ЕАК/SiO₂ — композитов

Фотоинициатор ТРО растворялся в хлороформе и смешивался с ЕАК, далее хлороформ упаривался на ротационном испарителе. Массовая концентрация ТРО

в ЕАК составляла 5 wt%. Аналогичным образом ЕАК смешивался с дисперсией SiO₂ в диоксане известной концентрации (11 wt%), диоксан удаляли на ротационном испарителе. Контроль осуществлялся по изменению массы образца до и после упаривания.

5. Методы измерения

Сдвиговая вязкость исследуемых образцов определялась в геометрии „плоскость–плоскость“ в ротационном режиме с использованием реометра Anton Paar (Австрия). Оптические свойства материалов были охарактеризованы с применением рефрактометра Anton Paar Abbemat MW (Австрия) и двулучевого спектрофотометра Cintra 4040 (Австралия). Тонкие пленки были сформированы методом центрифугирования на спинкоутере CY-SPC8-PTFE (Китай) при скорости вращения 1000 rpm. После центрифугирования пленки выдерживали в течение 60 min без доступа света при температуре 50 °С для самовыравнивания поверхности. Ультрафиолетовое отверждение осуществлялось с использованием источника ультрафиолетового излучения с длиной волны 390 nm и интенсивностью 4 mW/cm², время экспозиции варьировали в диапазоне от 10 до 120 s и определялось исходя из толщины формируемых пленок. Термическое отверждение проводилось при температуре 373 К в течение 30 min [21]. Размеры наночастиц определялись методом динамического светорассеяния (DLS) на анализаторе Malvern Zetasizer (Великобритания). Исследование микродефектов и морфологии образцов композитов выполнялось с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM).

Результаты и обсуждение

Согласно данным DLS, средний размер наночастиц кремнезема через 7 дней после синтеза составил порядка

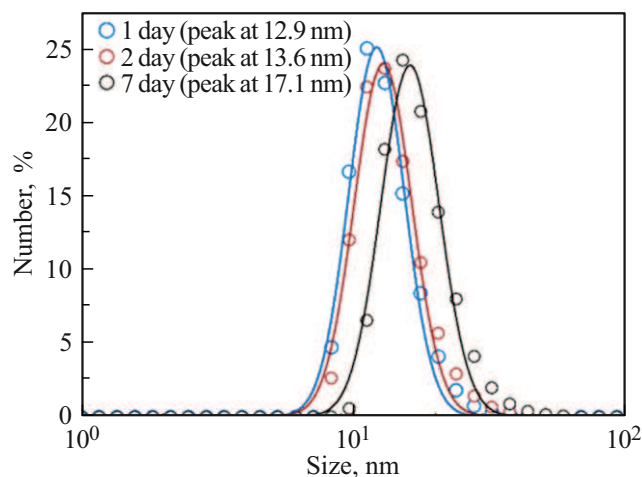


Рис. 2. Размер наночастиц диоксида кремния.

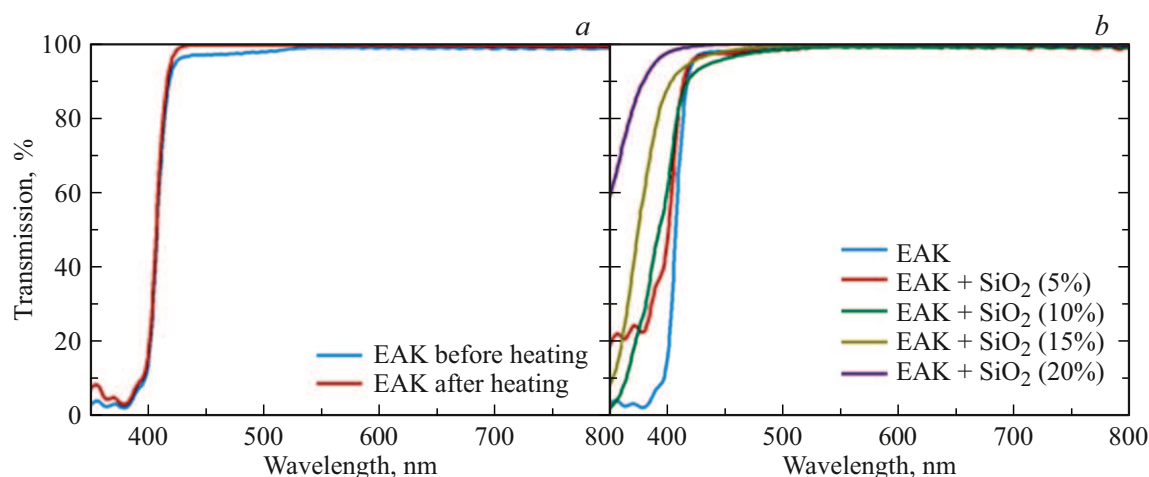


Рис. 3. (а) Спектры пропускания пленок ЕАК толщиной $50\ \mu\text{m}$ до и после термоотверждения (373 К, 30 min), (b) спектры пропускания пленок ЕАК/SiO₂ толщиной $50\ \mu\text{m}$, концентрация SiO₂ изменялась от 0 до 20 wt%.

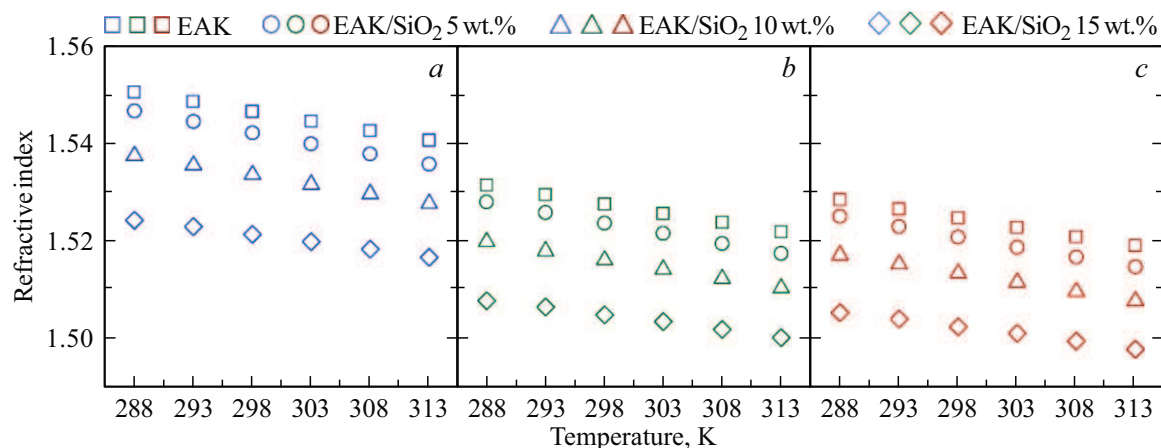


Рис. 4. Температурные зависимости показателя преломления ЕАК и композитов с SiO₂ при различных длинах волн (а) 435.5 nm, (b) 589.3 nm, (c) 632.9 nm.

17 nm (рис. 2). После синтеза и модификации наночастицы были переведены в диоксан и хранились при комнатной температуре.

Тонкие пленки ($50\ \mu\text{m}$) ЕАК и композитов ЕАК с SiO₂ обладают высоким светопропусканием как до, так и после этапа термоотверждения. Среднее пропускание композитов составляет 96 % и выше в диапазоне длин волн 400–800 nm. Спектры пропускания приведены на рис. 3. Для композитов ЕАК/SiO₂ с массовым содержанием SiO₂ от 0 до 20 wt% пропускание также остается выше 96 % в интервале 400–800 nm, что согласуется с данными для аналогичных гибридных покрытий на основе эпокси-акрилатов [9,10]. Отсутствие потерь на рассеяние обусловлено малым размером частиц кремнезема (12–18 nm) [18].

В коротковолновой области до 500 nm значения пропускания композитов не совпадают со значениями для чистого ЕАК: композиты с SiO₂ обладают более высоким значением пропускания, которое увеличивается с

повышением концентрации кремнезема, достигая 60 % пропускания на длине волны 350 nm для ЕАК/SiO₂ 20 wt%. Такое поведение объясняется изменением показателя преломления в композитах (рис. 4). Добавление наночастиц SiO₂ приводит к изменению показателя преломления ЕАК вследствие аддитивности этой величины. Для исходного ЕАК показатель преломления составляет 1.53 при длине волны 589 nm и температуре 288 К, для наночастиц SiO₂ — 1.48. Добавление наночастиц кремнезема концентрацией 15 wt% снижает значение показателя преломления на 0.02. Это уменьшение наблюдается для всех композитов ЕАК/SiO₂ и сохраняется в диапазоне длин волн от 435.5 до 632.9 nm и температур от 288 до 313 К (рис. 4).

Добавление наночастиц SiO₂ в ЕАК также изменяет значения сдвиговой вязкости в широком диапазоне. При увеличении концентрации наночастиц происходит экспоненциальное увеличение сдвиговой вязкости почти на порядок — от чистого ЕАК до ЕАК/SiO₂ концентрации

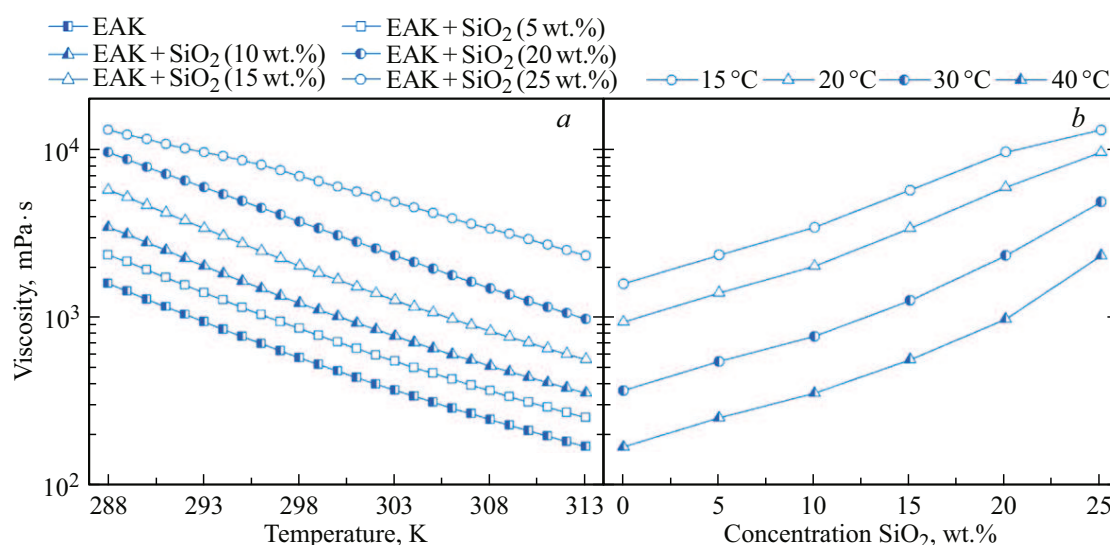


Рис. 5. (а) температурная и (b) концентрационная зависимости сдвиговой вязкости композитов EAK/SiO₂.

Энергия активация композитов EAK/SiO₂
для реологических процессов

Образец	EAK	5 wt%	10 wt%	15 wt%	20 wt%	25 wt%
E_a , kJ/mol	70.15	70.36	71.81	72.57	68.01	48.91

25 wt%. Такое увеличение характерно для всех температур от 288 до 313 K (рис. 5, а). В пределах одной концентрации при увеличении температуры сдвиговая вязкость уменьшается согласно уравнению Аррениуса [23] (рис. 5, б). По аппроксимации экспериментальных данных на основе уравнения Аррениуса была рассчитана энергия активации для каждого композита (таблица).

При повышении концентрации до 15 wt% энергия активации реологического релаксационного процесса монотонно возрастает на 3.6 %. Затем происходит резкое падение значений на 32 % при максимальной концентрации наночастиц кремнезема. Вероятнее всего, при концентрации SiO₂ 15 wt% начинает преобладать межчастичное взаимодействие, что проявляется в нелинейной зависимости энергии активации от концентрации.

Исследование методом SEM установило бездефектность EAK и композитов на его основе. Сравнение изображений поперечных срезов образцов с SiO₂ и без него, приведенных на рис. 6, показывает отсутствие микротрещин и пор в каждом образце. Также отсутствуют агрегаты наночастиц кремнезема. Следовательно, образование дефектов вследствие наличия SiO₂ в EAK обнаружено не было.

Наличие двухстадийного отверждения позволяет точно экспонировать тонкие пленки EAK/SiO₂ композитов. Разрешающая способность достигает 1 μm (рис. 7), что сопоставимо с показателями коммерческих УФ-отверждаемых фоторезистов [15]. Возможность контроля вязкости и скорости нанесения позволяет получать

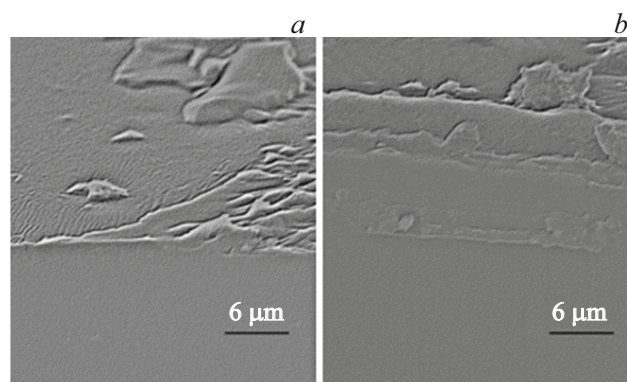


Рис. 6. SEM-изображение полимерной пленки EAK без SiO₂ (а) и 5 wt% SiO₂ (b).

пленки разной толщины, что согласуется с данными, представленными в [24].

Пленки композитов EAK/SiO₂, обладающие большей вязкостью, имеют большую толщину, вследствие этого профиль линий после экспонирования имеет утолщения ближе к подложке (рис. 7, б). Согласно данным по равномерности, среднее отклонение толщины составляет не более 5 % от среднего значения на длине образца 10 см. Данная проблема может быть решена изменением геометрии оптической системы и улучшением фокусировки пучка.

Заключение

Синтезированы и исследованы прозрачные эпоксикакрилатные композиты с наночастицами SiO₂ (12–18 nm) различной концентрации (5, 10, 15, 20, 25 wt%). Полученные материалы обладают средним пропусканием выше 96 % в видимой области спектра. Наличие нано-

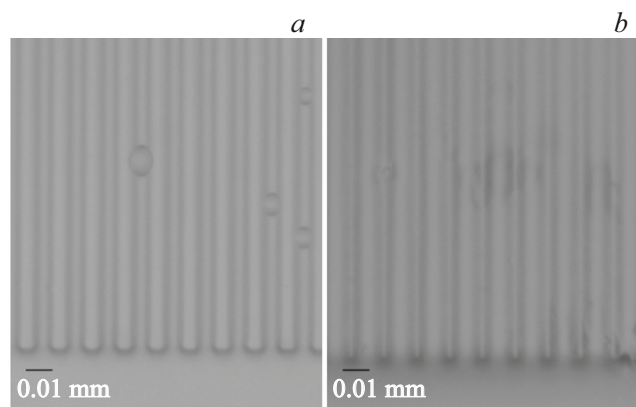


Рис. 7. Микрофотографии структур, полученных методом экспонирования через маску с периодом $15\ \mu\text{m}$: (а) ЕАК (толщина $17\ \mu\text{m}$), (б) ЕАК/ SiO_2 15 wt% (толщина $33\ \mu\text{m}$).

частиц не оказывает влияния на пропускание ЕАК на этих длинах волн, но позволяет изменять показатель преломления и сдвиговую вязкость композитов на этапе синтеза. Уменьшение показателя преломления на 0.02 делает его для ЕАК схожим со стеклом, что уменьшает потери на границе со стеклянной подложкой. Настройка сдвиговой вязкости от 10^3 до $2 \cdot 10^4$ мПа·с позволяет варьировать толщину получаемой пленки, подстраиваясь под определенный технологический процесс. При превышении концентрации SiO_2 свыше 15 wt% происходит падение энергии активации, вероятно, связанное с взаимодействием между наночастицами.

Наличие двухстадийного отверждения позволяет изменять полученные композиты в процессах экспонирования с разрешением до $1\ \mu\text{m}$. Согласно данным SEM, как в чистом ЕАК, так и в композитах на его основе отсутствуют микродефекты, трещины и пузырьки воздуха. Это делает полученные композиты ЕАК/ SiO_2 перспективными для использования в отечественных процессах создания оптоэлектронных устройств.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.G. Liu, H.J. Ni, Z.H. Wang, S.Y. Yang, W.F. Zhou. Optoelectronics — Materials and Devices, **3**, 1–20 (2015). DOI: 10.5772/60432
- [2] D.N. Chausov, A.D. Kurilov, N.S. Parashchuk, A.V. Nuriev, A.A. Morozov, A.D. Bozhko, V.S. Zhurkin, A.V. Kazak, S.A. Stakharniy. Appl. Surf. Sci., **711**, 163954 (2025). DOI: 10.1016/j.apsusc.2025.163954
- [3] A.D. Kurilov, D.N. Chausov, V.V. Osipova, D.O. Sagdeev, I.S. Chekulaev, R.N. Kuchеров, V.V. Belyaev, Y.G. Galyametdinov. Soft Matter., **11** (19), 2110–2119 (2023). DOI: 10.1039/d2sm01352e

- [4] D.N. Chausov, A.D. Kurilov, A.I. Smirnova, D.N. Stolbov, R.N. Kuchеров, A.V. Emelyanenko, S.V. Savilov, N.V. Usoltseva. J. Molec. Liq., **374** (15), 121139 (2023). DOI: 10.1016/j.molliq.2022.121139
- [5] A.D. Kurilov, I.S. Chekulaev, S.M. Shammai Irani, N.S. Parashchuk, V.S. Bezruchenko, V.V. Belyaev, D.N. Chausov. J. Phys.: Conf. Ser. — IOP Publishing, **1** (2056), 012029 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2056/1/012029
- [6] D.N. Chausov. Liq. Cryst. Appl., **18** (3), 45–52 (2018). DOI: 10.18083/LCAppl.2018.3.45
- [7] W. Chi, S.K. Banerjee. Chem. Mater., **33** (12), 4269–4303 (2021). DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c00773
- [8] H. Chen, H. Wang, Y. Xue, Q. Ge, Y. Du, J. Yin, Bo Yang, S. Yang, X. Liu, M. Cai, S. Dai. Chem. Engineering J., **450**, 138028 (2022). DOI: 10.1016/j.cej.2022.138028
- [9] H.C. Wang, Z. Bao, H.Y. Tsai, A.C. Tang, R.S. Liu. Small, **14** (1), 1702433 (2018). DOI: 10.1002/sml.201702433
- [10] T. Eisel, J. Preinfalk, U. Gleissner, U. Lemmer, T. Hanemann. Opt. Eng., **56** (3), 037105 (2017). DOI: 10.1117/1.OE.56.3.037105
- [11] A. Priyadarshi, L. Shimin, S.G. Mhaisalkar, R. Rajoo, E.H. Wong, V. Kripesh, E.B. Namdas. J. Appl. Polym. Sci., **98** (3), 950–956 (2005). DOI: 10.1002/app.22003
- [12] Q. Zhang, J. Ge, J. Goelb, Y. Hu, Z. Lu, Y. Yin. Nano Research, **2**, 583–591 (2009). DOI: 10.1007/s12274-009-9060-5
- [13] M. Muth, P. Carstensen, W. Hintze, S. Gnad, C. Brillinger, C. Möller, C. Böhlmann. Optical Measurement Systems for Industrial Inspection XIII, **12618**, 45–61 (2023). DOI: 10.1117/12.2673830
- [14] A. Priyadarshi, L. Shimin, S.G. Mhaisalkar, R. Rajoo, E.H. Wong, V. Kripesh, E.B. Namdas. J. Appl. Polym. Sci., **98** (3), 950–956 (2005). DOI: 10.1002/app.22003
- [15] P. Nag, Z. Mingwei, T. Ng Hou, G. Sivapackia, L. Zhiyong. Int. Display Workshops, **29**, 864–867 (2022). DOI: 10.36463/idw.2022.0864
- [16] S.K. Pavuluri, M. Ferenets, G. Goussetis, M.P. Desmulliez, T. Tilford, R. Adamietz, G. Mueller, F. Eicher, C. Bailey. IEEE Transact. Comp., Pack. Manufact. Technol., **2** (5), 799–806 (2012). DOI: 10.1109/TCPMT.2011.2177524
- [17] W. Stober, A. Fink, E. Bohn. J. Colloid Interface Sci., **26** (1), 62–69 (2017). DOI: 10.1016/0021-9797(68)90272-5
- [18] A. Christy, R. Purohit, R.S. Rana, S.K. Singh, S. Rana. Materials Today: Proceedings, **4** (2), 2748–2754 (2017). DOI: 10.1016/j.matpr.2017.02.152
- [19] Z. Liu, P. Li, S. Luo, Z. Liu, R. Sun, S. Yu. Results in Materials, **23**, 100586 (2024). DOI: 10.1016/j.rinma.2024.100586
- [20] F. Hu, K.D. Rasamani, S.C. Abeyweera, D. Zhang, Y. Sun. ChemNanoMat, **8**, 3, e202200006 (2022). DOI: 10.1002/cnma.202200006
- [21] S.V. Dezhurov, I.S. Chekulaev, R.N. Kuchеров, D.N. Chausov. Progr. Org. Coat., **200**, 109052 (2025). DOI: 10.1016/j.porgcoat.2025.109052
- [22] J. Kohout. Molecules, **26**, 7162 (2021). DOI: 10.3390/molecules26237162
- [23] P.C. Sukanek. J. Electrochem. Soc., **138**, 1712 (1991). DOI: 10.1149/1.2085860