

УДК 66.085.3:678.01:678.686:678.744.32:678.744.33

Формування та властивості фотоотверднених діанових епоксидних смол і епокси-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток на їх основі

Т.Ф. Самойленко¹, Н.В. Ярова¹, С.М. Остапюк¹, М.Г. Ткаліч¹, О.І. Демчина², І.Ю. Євчук², О.О. Бровко¹

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02169, Україна. E-mail: s_t_f@ukr.net

²Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України
3а, вул. Наукова, Львів, 79060, Україна

Досліджено кінетику, морфологію та властивості фотоотверднених одночасних епокси-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток на основі діанових епоксидних смол і триетиленглікольдиметакрилату. Результати кінетичних досліджень фотополімеризації під дією УФ-лампи та сонячного світла, які отримані методами ІЧ-спектроскопії та лазерної інтерферометрії, показали сприятливий вплив високої температури та сонячного світла влітку на ступінь перетворення епоксигруп. Доведено, що від умов формування залежать такі властивості взаємопроникних полімерних сіток як густина, гель-фракція, молекулярна маса між вузлами зшивання та фазова морфологія. Зокрема, при фотополімеризації за безкисневих умов, на відміну від полімеризації в атмосфері повітря, зразки взаємопроникних полімерних сіток виявляють вищі значення густини та гель-фракції. У закритих формах переважно утворюються однофазові системи, а у відкритих – двофазові.

Ключові слова: епокси-акрилатні взаємопроникні полімерні сітки, діанові епоксидні смоли, фотополімеризація під дією сонячного світла, ІЧ-спектроскопія, лазерна інтерферометрія, динамічний механічний аналіз.

Вступ.

Фотохімічне ініціювання – це один з найефективніших методів ініціювання реакції полімеризації за допомогою енергії світлового, переважно ультрафіолетового, випромінювання [1–3]. Фотополімеризація під дією штучного (лабораторного) УФ-випромінювання – найбільш досліджений і поширений її тип. Проведення фотополімеризації вимагає нескладного технологічного обладнання – УФ-лампи з певною інтенсивністю випромінювання за певної довжини хвилі [4]. Проте останнім часом все більшого поширення набуває фотополімеризація під дією природного сонячного світла – новий екологічно чистий підхід «зеленої» хімії, який зберігає основні переваги УФ-ініційованої полімеризації та додатково вносить свої особливості. Так, він дає змогу використовувати альтернативні енергетичні ресурси без матеріальних затрат і шкоди довкіллю, а також полімеризувати об'єкти зовнішнього використання безпосередньо на місці подальшої експлуатації [5].

За допомогою штучного та природного УФ-світла можна ініціювати реакції полімеризації як за

вільнорадикальним, так і за іонним механізмом, що дає змогу одночасно полімеризувати багатофункційні мономери або олігомери в суміші з утворенням взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) [1, 3, 5].

Попередні дослідження [6, 7] показали, що для формування епокси-акрилатних ВПС на основі циклоаліфатичних епоксидних смол з використанням як енергії штучного випромінювання УФ-лампи, так і природного УФ-випромінювання сонця ефективним є використання фотоініціатора катіонної полімеризації суміш трифенілсульфоній гексафлуорофосфатних солей у пропіленкарбонаті (ТСГФФС). Виходячи з того, що відповідно до рекомендацій [8], цей фотоініціатор переважно використовують для полімеризації циклоаліфатичних епоксидних смол, цікаво було перевірити ефективність використання ТСГФФС для фотополімеризації як діанових епоксидних смол, так і їх сумішей з акрилатною складовою. Зважаючи на це, метою цієї роботи було визначити кінетичні особливості фотополімеризації епокси-акрилатних систем на основі діанових епоксидних смол, а також дослідити властивості

отверднених ВПС, зокрема в'язко-пружні, залежно від умов формування.

Експериментальна частина.

Для формування ВПС у роботі використовували діанові епоксидні смоли ЕД-20 та Епікот 828 (аналог ЕД-22), діакрилат триетиленглікольдиметакрилат (ТЕГДМ), фотоініціатори ТСГФФС і 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-он (кеталь) як ініціатор вільнорадикальної полімеризації вихідної акрилатної сітки.

Кількість епоксидних груп у використаних епоксидних смолах визначали методом титрування за ДСТМ 12497-78 [9]. За результатами титриметричного аналізу виявлено, що вміст епоксидних груп у ЕД-20 і Епікот 828 відрізняється незначно і становить 22,10 і 26,59 % відповідно.

Джерелом штучного УФ-випромінювання була ртутно-кварцева лампа ДРТ-1000 з інтенсивністю випромінювання у площині розміщення зразка 4,0 мВт/см², а джерелом природного – сонячне світло з середньою інтенсивністю випромінювання 1,4±0,5 мВт/см² (50°27' 00" пн.ш., 30°31' 25" сх.д.). Температура в лабораторії становила 20±1 °С, а за умов довілля у безхмарну погоду на сонці влітку – 44±5 °С. Інтенсивність випромінювання вимірювали УФ-радіометром UV Light Meter UV 340 В (ЕС) в діапазоні 280–380 нм (UVA та UVB випромінювання).

Кінетику полімеризації досліджували методами ІЧ-спектроскопії та лазерної інтерферометрії – аналог дилатометричного методу [10].

ІЧ-спектри опромінюваних зразків, нанесених тонким шаром між двома пластинами NaCl, реєстрували через певні проміжки часу на ІЧ-спектрофотометрі «Tensor 37», Bruker (Німеччина) у діапазоні частот від 4000 до 600 см⁻¹.

Кінетику полімеризації методом лазерної інтерферометрії, який ґрунтується на вимірюванні усадки системи за допомогою лазера ($\lambda=633,1$ нм), досліджували за методикою, описаною у [11]. За допомогою цього методу можна визначати гранично досягну (H_0)

усадку шару композиції та усадку на момент часу (H_t), відношення яких є відносною інтегральною глибиною полімеризації: $P=H_t/H_0$ [10].

Методом динамічного механічного аналізу (ДМА) вивчали зміну в'язкопружних властивостей (модуля пружності (E'), модуля втрат (E'') і коефіцієнта механічних втрат ($\tan\delta$), який є відношенням E' до E'') при нагріванні в режимі розтягу, використовуючи загискачі Tension film на динамічному механічному аналізаторі Q 800 (TA Instruments, США). Частота вимушених синусоїдальних коливань з амплітудою коливань 15 μm становила 10 Гц, а швидкість нагрівання – 3 °С/хв.

Молекулярну масу ланцюгів між вузлами зшивання полімерної сітки (M_c) визначали за емпіричною формулою Л. Нільсена для густозшитих полімерів [12]:

$$\lg G \approx 6 + T^* \rho / M_c,$$

де: T – температура вимірювання в'язкості, К; ρ – густина, г/см³; G – модуль зсуву, Па.

Значення G розраховували з величини E' полімеру в діапазоні високоеластичності E'_{vc} :

$$G = E'_{vc} / 2(1+n),$$

де: n – коефіцієнт Пуассона, який прийняли за 0,35; E'_{vc} – високоеластичний (рівноважний) модуль (Па), значення якого визначали за платом у діапазоні високоеластичності.

Екстракцію в апараті Сокслета проводили у киплячому ацетоні протягом 24 год. Залишки розчинника висушували 3 год. в сушильній шафі за температури 80 °С. Масову частку золь і гель-фракцій розраховували як середнє арифметичне від значень, отриманих для трьох паралельних проб.

Густину зразків визначали методом гідростатичного зважування. Для цього використовували ваги Radwag WPS 60/18C:C/2 з вбудованою функцією автоматичного визначення густини та ізооктан як рідину з відомою густиною.

Результати дослідження та їх обговорення.

Ступінь перетворення функційних груп у сполуках контролювали за зміною інтенсивності поглинання характеристичних смуг на ІЧ-спектрах: 1637 см⁻¹ для

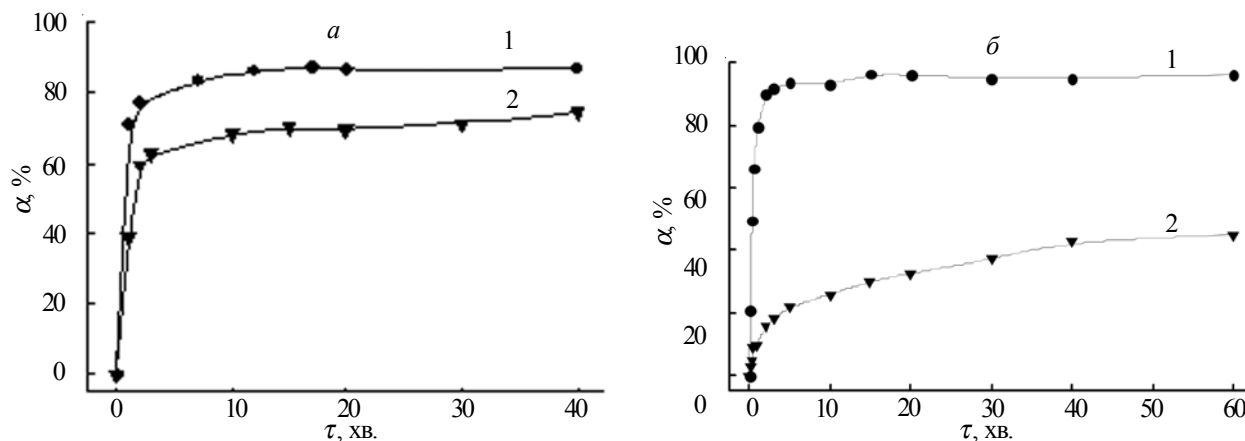


Рис. 1. Кінетичні криві перетворення подвійних зв'язків (1) та епоксигруп (2) при полімеризації під дією УФ-лампи: а – ЕД-20; ТЕГДМ; б – ЕД-20:ТЕГДМ=50:50

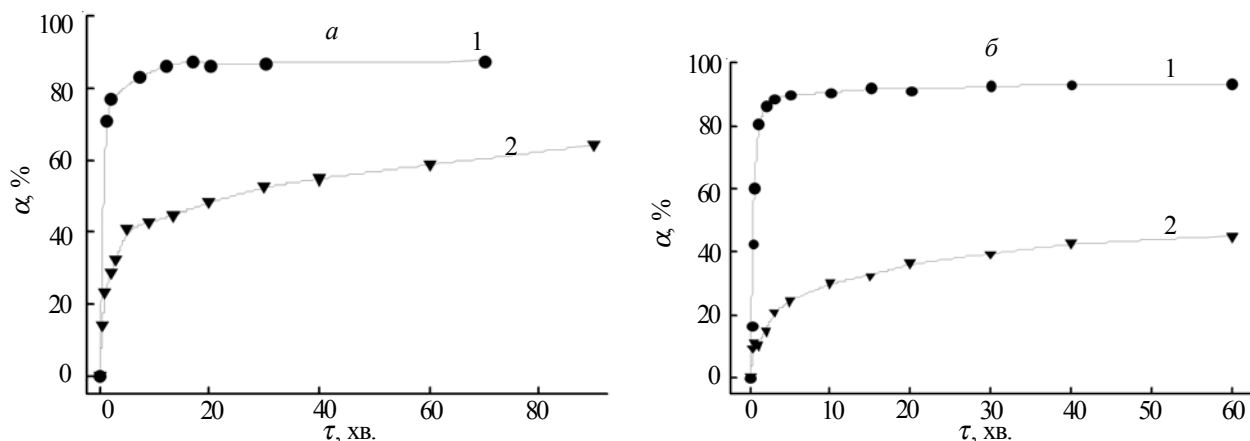


Рис. 2. Кінетичні криві перетворення подвійних зв'язків (1) та епоксигруп (2) при полімеризації під дією УФ-лампи: а – Епікот 828; ТЕГДМ; б – Епікот 828:ТЕГДМ=50:50

подвійних зв'язків акрилатної складової та 916 см^{-1} для епоксигруп епоксидної складової. На рис. 1 і 2 подано кінетичні криві перетворення подвійних зв'язків у ТЕГДМ, епоксидних груп у ЕД-20 (рис. 1) та Епікот 828 (рис. 2) при полімеризації вихідних олігомерів (рис. 1 і 2а) та композицій з масовим співвідношенням епоксидної й акрилатної складових 50:50 (рис. 1 і 2б) під дією УФ-лампи.

Результати дослідження показують, що за даних умов полімеризація ТЕГДМ за вільнорадикальним механізмом перебігає швидше, ніж епоксидів за катіонним. У суміші акрилатна складова полімеризується дещо краще, тоді як для епоксигруп обох діанових епоксидних смол існує протилежна закономірність: порівняно з вихідними епоксидами ступінь перетворення епоксидних груп у ВПС значно знижується. Це доцільно порівняти з попередніми результатами дослідження кінетики формування фототвердних епокси-акрилатних композицій [7, 13], за якими циклоаліфатичні й особливо аліфатичні епоксиди в суміші полімеризуються краще. На процес фотополімеризації аліфатичної епоксидної смоли 1-(2', 3'-епоксипропоксиметил)-1-(2'', 3''-епоксипропоксиметил)-циклогекс-3-ен (УП-650 Д) додавання акрилатної складової має яскраво виражений сенсibilізувальний вплив [13]. Це можна пояснити тим, що одночасна полімеризація акрилату за вільнорадикальним механізмом сприяє розпаду фотоініціатора та утворенню більшої кількості реакційноздатних частинок катіонної природи [14]. Можна припустити, що у випадку аліфатичних і циклоаліфатичних епоксидних смол з низькою в'язкістю це відіграє вирішальну роль, тоді як у випадку діанових епоксидних смол з високою в'язкістю переважає просторове обмеження, яке виникає внаслідок швидкого формування густо зшиті акрилатної сітки.

УФ-опромінені ВПС на основі діанових епоксидних смол доотверднювали 30 хв. в термошафі за температури 80°C , що істотно підвищило ступінь перетворення епоксигруп: для ЕД-20 з 45,0 до 80,9 %, а для Епікот 828 з 45,1 до 88,4 %. Вплив температури сприяє

зниженню в'язкості та підвищенню молекулярної рухливості епоксидних смол.

На прикладі діанової епоксидної смоли ЕД-20 кінетику досліджували також методом лазерної інтерферометрії, метою використання якого було вивчення початкового етапу тверднення. Цей метод дає змогу вивчати процес фотополімеризації не тільки в режимі імпульсного опромінення, а й безпосередньо в часі. Недоліком лазерної інтерферометрії є те, що при визначенні інтегрального параметра ступеня полімеризації усієї композиції аналіз кожної реакційноздатної групи окремо неможливий. Кінетичні криві полімеризації наведено на рис. 3.

Час тверднення, визначений методом лазерної інтерферометрії, можна порівняти з тривалістю початкового етапу полімеризації, якому відповідає ділянка найбільш швидкого перетворення на кінетичних кривих, отриманих за допомогою ІЧ-спектроскопії. Результати вимірювання підтверджують, що найшвидше полімеризується ТЕГДМ, а найповільніше – суміш ТЕГДМ та ЕД-20.

ВПС з однаковим масовим співвідношенням епоксидної й акрилатної складових були також сформовані

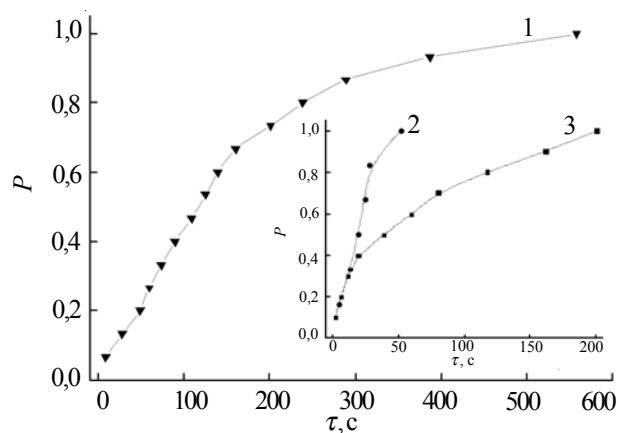


Рис. 3. Кінетичні криві полімеризації, отримані методом лазерної інтерферометрії для: ЕД-20: ТЕГДМ=50:50 (1); ТЕГДМ (2); ЕД-20 (3)

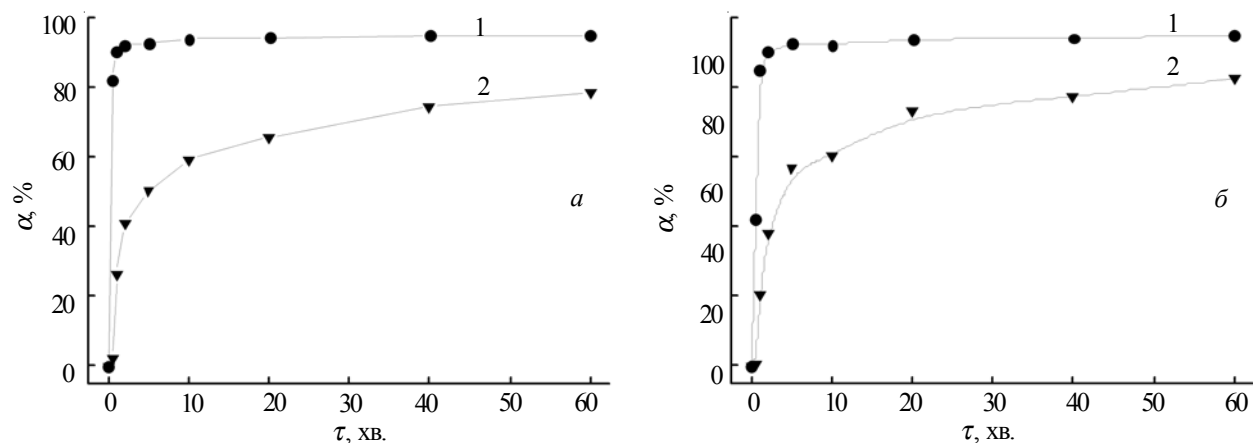


Рис. 4. Кінетичні криві перетворення подвійних зв'язків (1) та епоксигруп (2) при полімеризації під дією сонячного світла для: ЕД-20:ТЕГДМ=50:50 (а); Епікот 828:ТЕГДМ=50:50 (б)

Таблиця 1. Гель-фракція зразків

Склад ВПС	Закрита форма		Відкрита форма	
	УФ-лампа	Сон. світло	УФ-лампа	Сон. світло
ТЕГДМ	99,45	99,16	—	—
ЕД-20:ТЕГДМ=50:50	95,08	96,40	75,68	93,59
ЕД-20:ТЕГДМ=75:25	88,39	96,94	91,00	95,92
ЕД-20	92,99	94,48	92,78	94,57
Епікот 828:ТЕГДМ=50:50	96,16	95,08	79,21	94,06
Епікот 828:ТЕГДМ=75:25	96,02	95,51	96,38	94,77
Епікот 828	97,19	97,23	97,20	97,13

за умов довілля під дією сонячного світла влітку. Кінетичні криві перетворення функційних груп, отриманих за допомогою ІЧ-спектроскопії, наведено на рис. 4.

Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень засвідчують сприятливий вплив сонячної енергії на перебіг полімеризації епокси-акрилатних композицій. Як і для ВПС на основі аліфатичних і циклоаліфатичних епоксидів, це пояснюється зростанням рухливості макроланцюгів внаслідок дії високих літніх температур і підвищенням ефективності фотоініціатора внаслідок більшої ширини спектра сонця порівняно зі спектром УФ-лампи [7, 15].

За результатами екстракції розраховано гель-фракцію (%) отриманих зразків з різним співвідношенням епоксидної й акрилатної складових у закритій (без доступу

кисню) і відкритій формі, яка характеризує повноту їх отвердження (табл. 1).

Досить високі показники гель-фракції вказують на значний ступінь перетворення функційних груп у сполуках під час фотополімеризації. Найнижчою часткою гель-фракції характеризуються отверднені УФ-лампою за наявності кисню композиції ЕД-20:ТЕГДМ=50:50 та Епікот 828:ТЕГДМ=50:50 з високим вмістом акрилатної складової, що зумовлено інгібувальним впливом кисню на перебіг вільнорадикальної полімеризації [5, 6]. Необхідно зазначити, що для цих зразків повнота отвердження зростає при використанні сонця як джерела УФ-випромінювання.

Зразки вихідних полімерних сіток і ВПС за однакового масового співвідношення компонентів, синтезовані за

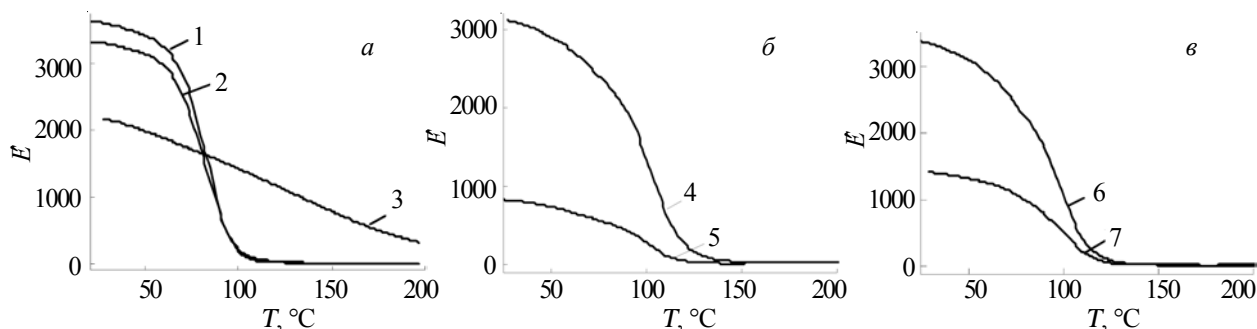


Рис. 5. Температурні залежності E' для: ЕД-20 (1); Епікот 828 (2); ТЕГДМ (3); ЕД-20:ТЕГДМ=50:50 з.ф. (4); ЕД-20:ТЕГДМ=50:50 в.ф. (5); Епікот 828:ТЕГДМ=50:50 з.ф. (6); Епікот 828:ТЕГДМ=50:50 в.ф. (7)

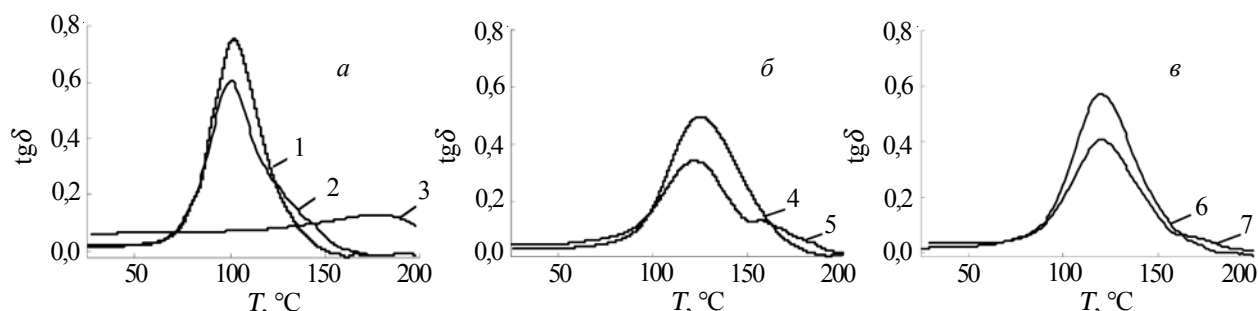


Рис. 6. Температурні залежності $\text{tg}\delta$ для: ЕД-20 (1); Епікот 828 (2); ТЕГДМ (3); ЕД-20:ТЕГДМ=50:50 з.ф. (4); ЕД-20:ТЕГДМ=50:50 в.ф. (5); Епікот 828:ТЕГДМ=50:50 з.ф. (6); Епікот 828:ТЕГДМ=50:50 в.ф. (7)

допомогою УФ-лампи як у закритій, так і у відкритій формах, до-слідили методом ДМА. На рис. 5 подано графіки залежності E' від температури.

Результати ДМА показують, що внаслідок подібності хімічної структури температурні залежності E' вихідних епоксидних сіток дуже близькі, тоді як для ТЕГДМ вона значно відрізняється як за значеннями, так і за формою кривої. Початкові значення E' ВПС, отриманих у безкисневій атмосфері набагато вищі отриманих в атмосфері повітря. Це свідчить про кращі механічні властивості таких зразків внаслідок більшої повноти отверднення акрилатної складової, а отже і нижчої дефектності сіток.

Метод ДМА – один із найбільш чутливих до реєстрування релаксаційних переходів, особливо для таких зразків як ВПС [16]. На температурній залежності α -релаксаційний перехід у полімерних системах відповідає температурі склування ($T_{\text{скл.}}$), значення якої визначали за максимумом параметра $\text{tg}\delta$, наведеного на рис. 6.

Значення $T_{\text{скл.}}$ ВПС займають проміжне положення між $T_{\text{скл.}}$ вихідних компонентів, що свідчить про підвищення сумісності складових при їх одночасній

фотополімеризації [1]. ВПС, отримані без доступу кисню характеризуються наявністю одного α -релаксаційного переходу, а ВПС, отримані у повітряній атмосфері є фазовоподіленими, на що вказує наявність невеликого додаткового піка або плеча. Такі результати можна пояснити досягненням вимушеної сумісності складових у процесі їх швидкої полімеризації в закритій формі.

Значення густини зразків ($\text{г}/\text{см}^3$) наведено у табл. 2.

Результати вимірювання показують, що найбільшу густину мають зразки ТЕГДМ. Густина ВПС, отриманих без доступу кисню, займає проміжне положення між густиною акрилатної та відповідної епоксидної сіток. Різниця між густиною зразків опромінених УФ-лампю та сонячним світлом (без чіткої залежності), не настільки істотна, як різниця між густиною зразків, сформованих у закритій і відкритій формах, при значному вмісті ТЕГДМ – у відкритій формі вона нижча.

Використовуючи значення густини і рівноважного модуля пружності, для ВПС і вихідних полімерних сіток розраховували M_c – молекулярну масу ланцюгів між вузлами зшивання (табл. 3), яка є показником густини зшивання сітчастих полімерних матеріалів [17]. Для

Таблиця 2. Густина зразків

Склад ВПС	Закрита форма		Відкрита форма	
	УФ-лампа	Сон. світло	УФ-лампа	Сон. світло
ТЕГДМ	1,2414	1,2407	–	–
ЕД-20:ТЕГДМ=50:50	1,2380	1,2447	1,2086	1,2079
ЕД-20:ТЕГДМ=75:25	1,2254	1,2150	1,2255	1,1965
ЕД-20	1,2278	1,2107	–	–
Епікот 828:ТЕГДМ=50:50	1,2244	1,2025	1,1641	1,1680
Епікот 828:ТЕГДМ=75:25	1,2191	1,1954	1,2135	1,2084
Епікот 828	1,2148	1,1918	–	–

Таблиця 3. Значення молекулярної маси між вузлами зшивання

Склад ВПС	$T_{\text{скл.}}$, °C	Плеце, °C	M_c
ТЕГДМ	177	–	241
ЕД-20	102	–	717
ЕД-20:ТЕГДМ=50:50 з.ф.	125	–	424
ЕД-20:ТЕГДМ=50:50 в.ф.	122	157	502
Епікот 828	100	–	847
Епікот 828:ТЕГДМ=50:50 з.ф.	120	–	619
Епікот 828:ТЕГДМ=50:50 в.ф.	120	172	375

густозшитих сіток M_c має низькі значення, а рідкозшитих – високі.

Найбільшу густину зшивання має акрилатна сітка, а найменшу – епоксидні, особливо Епікот 828, що узгоджується з літературними даними щодо M_c для діанових епоксидів [18], а також – з недостатньо високими значеннями ступеня перетворення епоксигруп при їх фотополімеризації. M_c ВПС займає проміжне положення між M_c сіток вихідних компонентів. Чіткої залежності між M_c для ВПС, отриманих у закритій і відкритій формах, не спостерігали.

Висновки.

Виявлено, що досліджені діанові епоксидні смоли ЕД-20 та Епікот 828 внаслідок високої в'язкості потребують подальшого термічного доотверднення або ж прогрівання безпосередньо під час полімеризації (як у випадку опромінення сонячним світлом влітку). Доведено, що у процесах фотополімеризації енергія сонця може бути ефективним заміником енергії штучного

УФ-випромінювання. Показано, що кінетичні закономірності полімеризації та властивості ВПС, які відрізняються між собою тільки типом використаного епоксиду, практично однакові внаслідок подібності хімічної структури та невеликої різниці вмісту епоксидних груп. Підтверджено, що властивості фотоотверднених ВПС істотно залежать від умов формування, зокрема ВПС з високим вмістом чутливої до кисневого інгібувального впливу акрилатної складової, отримані без доступу кисню, характеризуються високим вмістом гелефракції, модуля пружності та коефіцієнта механічних втрат, а також однофазовою морфологією порівняно з отриманими за наявності кисню. За результатами ДМА виявлено, що змінюючи реакційні умови, можна утворювати як фазовоподілені епокси-акрилатні ВПС (полімеризуючи композиції на повітрі), так і, внаслідок вимушеної сумісності за умов швидкоплинних реакцій фотополімеризації, – однофазові (полімеризуючи композиції без доступу кисню).

Література

1. Бровко О. О., Гончарова Л. А., Штомпель В. І., Сергеева Л. М., Кочетов О. О., Бондаренко П. О. Епокси-акрилатні взаємопроникні полімерні сітки: синтез, мікрофазова структура та властивості // Полімер. журн. – 2005. – 27, № 1. – С. 45-50.
2. Decker C., Decker D., Viet T. N. T., Xuan H. L. Photoinitiated cationic polymerization of multifunctional systems // Macromol. Symp. – 1996. – 102. – Р. 63-71.
3. Sharma A., Agarwal D., Singh J. Study of curing kinetics and thermal degradation of UV curable epoxy acrylate resin // E-J. of Chemistry. – 2008. – 5, № 4. – Р. 904-913.
4. Бабкин О. Э. Полимерные покрытия УФ-отверждения. – СПб.: изд. СПбГУКиТ, 2012. – 47 с.
5. Decker C., Bendaikha T. Interpenetrating Polymer Networks. II. Sunlight-Induced Polymerization of Multifunctional Acrylates // J. Appl. Polym. Sci. – 1998. – 70. – Р. 2269-2282.
6. Самойленко Т. Ф., Бровко О. О., Ярова Н. В., Менжерес Г. Я. Кінетика УФ-ініційованого формування епокси-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток за різних умов тверднення // Укр. хім. журн. – 2014. – 80, № 6. – С. 110-116.
7. Самойленко Т. Ф., Бровко О. О., Ярова Н. В., Менжерес Г. Я. Кінетика УФ-ініційованого формування епокси-акрилатних взаємопроникних полімерних сіток за різних умов тверднення // Доп. НАНУ. – 2014. – № 7. – С. 122-125.
8. Hara O. Curing agents for epoxy resin // Three Bond Technical News. – 1990. – Р. 1-10.
9. ГОСТ 12497-78 Пластмассы. Методы определения содержания эпоксидных групп. – Москва, 1978. – 12 с.
10. Грищенко В. К. Маслюк А. Ф., Гудзера С. С. Жидкие фотополімеризуючі композиції. – К.: Наук. думка, 1985. – 208 с.
11. Демчина О. І. Золь-гель синтез і властивості органічно-неорганічних нанокомпозитів на основі тетраетоксисилану Дис. ... к.х.н. 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. – Львів, 2014. – 149 с.
12. Нильсен Л. Е. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – Москва: Химия, 1978. – 312 с.
13. Samoilenko T., Iarova N., Menzheres H., Brovko O. The Sensitization of Aliphatic Epoxy Photopolymerization in Epoxy-Acrylate Interpenetrating Polymer Networks // Fr. Ukr. J. Chem. – 2014. – 2, № 1. – Р. 5-9.
14. Tehfe M.-A., Lalevee J., Gignes D. et al. Green Chemistry: Sunlight-Induced Cationic Polymerization of Renewable Epoxy Monomers Under Air // Macromolecules. – 2010. – 43, № 3. – Р. 1364-1370.
15. Samoilenko T., Iarova N., Menzheres H., Brovko O. Sunlight Induced Photopolymerization of Epoxy-Acrylate Interpenetrating Polymer Networks // The 2nd CEEP Workshop on Polymer Sci. – Iasi, Romania, 2014. – Р. 221-224.
16. Li L. Dynamic Mechanical Analysis Basics and Beyond Thermal Analysis // PerkinElmer Inc. – 2000. – 53 p.
17. Лунатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки. – К.: Наук. думка, 1979. – 160 с.
18. Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. – Москва: Химия, 1982. – 232 с.

Надійшла до редакції 25 січня 2016 р.

Формирование и свойства фотоотвержденных диановых эпоксидных смол и эпокси-акрилатных взаимопроникающих полимерных сеток на их основе

Т.Ф. Самойленко¹, Н.В. Яровая¹, С.Н. Остапюк¹, М.Г. Ткалич¹, О.И. Демчина², И.Ю. Евчук², А.А. Бровко¹

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02169, Украина. E-mail: s_t_f@ukr.net

²Отделение физико-химии горючих ископаемых Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненка НАН Украины
3а, ул. Научная, Львов, 79060, Украина.

Изложены результаты исследования кинетики, морфологии и свойств фотоотвержденных эпокси-акрилатных взаимопроникающих полимерных сеток на основе диановых эпоксидных смол и триэтиленгликольдиметакрилата. Результаты кинетических исследований фотополимеризации в лабораторных и природных условиях под действием УФ-лампы и солнечного света соответственно, полученные методами ИК-спектроскопии и лазерной интерферометрии, показали благоприятное влияние высокой температуры и солнечного света летом на степень превращения эпоксигрупп. Доказано, что от условий формирования зависят такие свойства взаимопроникающих полимерных сеток как плотность, гель-фракция, молекулярная масса между узлами сшивки и фазовая морфология. В частности, при фотополимеризации в бескислородных условиях, в отличие от полимеризации в атмосфере воздуха, образцы взаимопроникающих полимерных сеток проявляют высшие значения плотности и гель-фракции. В закрытых формах преимущественно образуются однофазовые системы, а в открытых – двухфазовые.

Ключевые слова: эпокси-акрилатные взаимопроникающие полимерные сетки, диановые эпоксидные смолы, фотополимеризация под действием солнечного света, ИК-спектроскопия, лазерная интерферометрия, динамический механический анализ.

Formation and Properties of UV-cured Dyane Epoxy Resins and Epoxy-Acrylate Interpenetrating Polymer Networks on their Base

T.F. Samoilenko¹, N.V. Iarova¹, S.M. Ostapiuk¹, M.H. Tkalic¹, O.I. Demchyna², I.I. Ievchuk², O.O. Brovko¹

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine. E-mail: s_t_f@ukr.net

²Department of Physics and Chemistry of Combustible Minerals of L.M. Lytvynenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry NAS of Ukraine
3a, Naukova str., Lviv, 79060, Ukraine.

The paper represents the results of investigation of kinetics, morphology and properties of photocured epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks on the base of dyane epoxy resins and triethylene glycol dimethacrylate. The results of kinetic research of photopolymerization in laboratory and natural conditions under UV-lamp and sunlight respectively, obtained by means of IR-spectroscopy and laser interferometry, showed a favorable effect of high temperature and summer sunlight on the epoxy groups conversion. It was demonstrated that reaction conditions influence such properties of photocured interpenetrating polymer networks as density, gel fraction, molecular mass between cross-links, and phase morphology. In particular, under photopolymerization in oxygen-free conditions unlike under polymerization in the atmosphere of air the samples of interpenetrating polymer networks have higher values of density and gel fraction. The systems that consist of one phase form mainly in the close forms, whereas the systems that consist of two phases form in the open one.

Key words: epoxy-acrylate interpenetrating polymer networks, dyane epoxy resins, sunlight induced photopolymerization, IR-spectroscopy, laser interferometry, dynamic mechanical analysis.